



VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

Klasifikace:	Draft	<input type="checkbox"/>	<i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
	Oponovaný draft	<input type="checkbox"/>	<i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
	Finální dokument	<input type="checkbox"/>	<i>Pro oficiální použití</i>
	Deklasifikovaný dokument	<input checked="" type="checkbox"/>	<i>Pro veřejné použití</i>

Název dokumentu:

Přehled imisní zátěže agrárního ekosystému vybranými prioritními organickými polutanty

Poznámka:

VVF-10-02

Zpracovatel: Doc. Ing. Vladimír Kocourek, CSc. (VŠCHT)
ve spolupráci s Prof. Ing. Janou Hajšlovou, CSc.
a Ing. Monikou Tomaniovou, Ph.D.

Výzkumný ústav rostlinné výroby, Drnovská 507, 161 06 PRAHA 6 - Ruzyně

Tel.: +420 233 022 324 , fax.: +420 233 311 591, URL: <http://www.phytopsanitary.org>

OBSAH

1. ÚVOD	2
2. MONITOROVÁNÍ KONTAMINACE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ PRIORITYNÍMI POLUTANTY	3
3. CHARAKTERISTIKA SLEDOVANÝCH ORGANICKÝCH KONTAMINANTŮ TERESTRICKÉHO EKOSYSTÉMU	4
3.1 Perzistentní organochlorové kontaminanty	4
3.1.1 <i>Polychlorované bifenyly</i>	5
3.1.2 <i>Organochlorové pesticidy a příbuzné perzistentní chlorované sloučeniny</i>	10
3.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky	11
4. HODNOCENÍ ZÁTĚŽE AGRÁRNÍHO EKOSYSTÉMU VYBRANÝMI ORGANICKÝMI POLUTANTY	26
4.1 Perzistentní organochlorové kontaminanty v bioindikátorech	26
4.1.1 <i>Plástový pyl</i>	27
4.1.2 <i>Mech a jehličí</i>	47
4.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky v biotických matricích	72
4.2.1 <i>Pšenice</i>	72
4.2.2 <i>Olejniny</i>	75
4.2.3 <i>Jablka</i>	77
4.2.4 <i>Objemná krmiva</i>	79
4.2.5 <i>Rostlinné bioindikátory – pyl , mech a jehličí</i>	83
4.2.6 <i>Celkové zhodnocení výsledků získaných analýzou PAH v odebíraných matricích</i>	87

PŘEHLED IMISNÍ ZÁTĚŽE AGRÁRNÍHO EKOSYSTÉMU VYBRANÝMI ORGANICKÝMI POLUTANTY

1 ÚVOD

Stále se zvyšující rozsah a intenzita anthropogenních činností zákonitě vede k rostoucímu riziku průniku různých chemických škodlivin prakticky do všech složek životního prostředí. Zhoršující se stav ekosystému vedl nejenom k postupné identifikaci a charakterizaci přítomných kontaminantů (včetně určení forem jejich výskytu), ale promítl se i do rozsáhlejších projektů, zabývajících se soustavným sledováním transferu a přeměn kontaminantů v abiotickém a biotickém prostředí. Získané poznatky by se pak samozřejmě měly využívat ve sféře legislativní (management rizik).

V historickém pohledu se pozornost různých monitorizačních programů u nás soustředila převážně na toxické prvky a různé anorganické anionty, pro které byly propracovány více či méně spolehlivé analytické postupy. Rozvoj nových analytických metod v posledních desetiletích umožnil i detailnější studium organických kontaminantů, a to jak primárních sloučenin, tak jejich degradačních produktů, vykazujících toxické účinky často již na velmi nízkých koncentračních hladinách. Sledování organických kontaminantů, především perzistentních organochlorových sloučenin, bylo v bývalém Československu iniciováno až zhruba od 80. let. Pozornost byla převážně věnována kontaminaci potravin a pitné vody. Otázka rozsahu kontaminace potravních řetězců a dalších biotických matric byla otevřena až v devadesátých letech, kdy byly zahájeny příslušné monitoringové projekty.

Při výběru kontaminantů, zařazovaných do programů monitoringu, jsou zohledňována následující kritéria:

- toxické, popř. genotoxické účinky,
- perzistence, popř. delší doba setrvání ve složkách prostředí,
- bioakumulační potenciál,
- rozsah průniku do životního prostředí,
- regulace národními a mezinárodními konvencemi (legislativa).

V rámci monitorizačních aktivit pro posouzení zátěže agrárního ekosystému jsou – kromě abiotických složek (voda, půda, ovzduší) - vyšetřovány materiály rostlinného a živočišného původu, které z hlediska interpretačního reprezentují dvě skupiny:

- a) zemědělské produkty a další komponenty potravního řetězce člověka,
- b) rostlinné a živočišné matrice, akceptované jako bioindikátory.

Zatímco bioindikátory mohou vypovídat o stavu zátěže příslušné složky ekosystému v dané lokalitě a v kombinaci s dalšími údaji (o kontaminace ovzduší, vody či půdy) i o transportních mechanismech, vyšetření zemědělských plodin skýtá navíc data, která přímo souvisí s potenciální expozicí člověka škodlivinám obsaženým v jeho dietě.

2 MONITOROVÁNÍ KONTAMINACE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ PRIORITYMI POLUTANTY

Pro monitorování a studium kumulace polutantů organismy jsou obvykle aplikovány dvě metodiky: aktivní a pasivní. V případě pasivního monitoringu je studována zátěž organismu v jeho přirozeném prostředí. U aktivního monitoringu je sledována odezva organismu, který byl vypěstován v uměle dekontaminovaném prostředí, na aktuální environmentální podmínky v určitém období. Výhodou aktivního monitoringu je vysoký stupeň standardizace podmínek průběhu experimentu, zejména jeho doby. Z tohoto důvodu by se mohl stát vhodným nástrojem např. pro identifikaci lokálních zdrojů např. organochlorových sloučenin nebo PAH. I přesto je zhodnocení takto získaných dat poměrně složitou záležitostí, neboť je třeba brát v úvahu mnoho vlivů, mezi které patří vnější podmínky (stupeň emisí, synergistický efekt reaktivních látek přítomných v prostředí a klimatické podmínky) i samotná nejistota analytického stanovení.

I když terminologie dosud není uspokojivě vyřešena, lze obecně říci, že živé organismy mohou být využity pro monitorování kontaminace prostředí ve dvou rolích: jako bioindikátory nebo biomonitory. Podle tohoto přístupu, představují bioindikátory a biomonitory organismy (nebo komunity organismů), které dávají informaci o kvalitě změn v prostředí, nebo množství environmentální polutantů (nebo jejich změn). Rozdíl mezi bioindikátorem a biomonitorem je zejména v typu informace, kterou poskytuje, tj. kvalitativní nebo kvantitativní. Studium změn probíhá prostřednictvím obsahu sloučenin/prvků a/nebo morfologie, histologie nebo buněčné struktury, metabolismu, biochemických procesů, chování nebo struktury populace sledovaných organismů. V tomto kontextu bude v dalším textu pro sledované rostlinné matrice používán termín "bioindikátor".

Obecné předpoklady pro využití bioindikátorových organismů k monitorování kontaminace ekosystému, lze shrnout v následujících bodech:

- mělo by se jednat o organismus, který není stěhovavý, je na sledované ploše obecně rozšířený a z hlediska vzorkování snadno dosažitelný (v případě živočišných bioindikátorů se jedná např. o přisedlé organismy, nebo alespoň druhy s teritoriálním či ne-migračním výskytem),
- odezva organismu (obsah kontaminantu, eventuálně stupeň poškození) by měla odrážet kontaminaci prostředí ("*dose-response sensitivity*"),
- sledovaný organismus by měl být reprezentativní, tj. data získaná jeho analýzou by mělo být možné extrapolovat na ostatní organismy v systému,
- pro využití dlouhodobého monitoringu by sledovaná populace měla být stabilní a dostatečně homogenní.

Přitom je třeba mít na zřeteli, že fluktuace obsahu kontaminantu v prostředí může způsobit změnu v jeho kinetice, distribuci v prostředí a následně změnu biologického efektu vzhledem ke sledovaným organismům.

Bioindikátory, které vykazují určitou akumulaci kapacity v určité složce ekosystému, mají následující výhody:

- polutanty, jako jsou těžké kovy nebo chlorované uhlovodíky, se v organismech kumulují, což umožňuje jejich snadnější analytické stanovení,
- vzhledem k posouzení biologického efektu, který v daném organismu vyvolá, je důležité zjištění biodostupnosti kontaminantu,
- v případě některých živočišných indikátorů je organismus schopen integrovat kontaminanty v čase.

Detekce a kvantifikace bioefektu, který kontaminant vyvolá, je v monitorizačních studiích pro posouzení kvality životního prostředí komplikována případnou nespecifitou odezvy organismu, nedostatečným popisem vztahu dávky a odezvy, synergistickými nebo antagonistickými efekty mezi různými kontaminanty, latentností odezvy vzhledem k dlouhodobé expozici kontaminantu, schopností jednotlivců, populací a komunit adaptovat se nebo se „vyrovnat“ s expozicí určitým hladinám kontaminantu.

Při měření hladin kontaminace pomocí živočišných bioindikátorů je nutné posoudit, zda jsou nálezy ovlivněny sezónními variacemi (změnami teploty, dostupností potravy, reprodukci). Dalším důležitým aspektem je, vedle definice distribuce daného druhu v prostředí, všeobecný výskyt organismu, tak aby bylo možné porovnat data získaná z různých geografických území. Důležitým kritériem pro výběr bioindikátoru je také otázka nákladů, požadavků na velikost vzorku, jeho skladování a analytického zpracování.

Pro adekvátní posouzení rizika je potřeba mít k dispozici spolehlivý soubor dat, získaný analýzou environmentálních vzorků. Hlavním problémem pro generaci relevantních dat je analytická náročnost stanovení organických kontaminantů. Možnosti automatizace přípravy vzorků spolu se stále se zvyšující citlivostí a selektivitou detekčních systémů, jež umožňuje rozvoj instrumentace v posledních letech, však vytvořily předpoklady pro zařazení sledování těchto látek v různých maticích do monitorizačních programů jak u nás, tak i v zahraničí. Adekvátní odhad rozsahu kontaminace je ale možný pouze v případě, že je pro stanovení cílových analytů použita validovaná analytická metoda s dokumentovanou kvalitou dat.

Údaje o kontaminaci bioindikátorů organickými kontaminanty jsou však dosud nejen u nás, ale i v zahraničí relativně omezené, neboť vlastní laboratorní vyšetření monitorovaných rostlinných matic je, s ohledem na nízké obsahy velmi náročné, a to jak na vybavení a odbornou kompetenci příslušného pracoviště, tak i ekonomicky.

V případě polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) je možné, na základě sledování dlouhodobých trendů hladin PAH v prostředí, posoudit efekt opatření, jejichž cílem je snížení úrovně emisí. V mnoha případech mají atmosférické emise majoritní podíl na hladinách PAH uvolněných do prostředí, a proto je v popředí zájmu monitorování zejména atmosférických hladin těchto látek. Vzhledem k jejich distribuci mezi plynnou fází a pevné částice dispergované v atmosféře, je třeba provádět odběr obou těchto fází. V současné však době neexistuje zařízení, které by bylo schopné stanovovat obsah PAH v ovzduší kontinuálně. Proto musí být monitoring těchto látek v ovzduší prováděn nespojitým vzorkováním s následnou analýzou v laboratoři. Spolu se vzorkováním ovzduší je samozřejmě nutné také v průběhu monitorovaného období provádět sledování meteorologických podmínek.

Vzhledem k pořizovacím nákladům na vzorkovací zařízení je "klasický způsob" sledování kontaminace ovzduší nákladnou záležitostí. Z tohoto důvodu jsou v posledních letech hledány alternativní vzorkovací systémy, které by poskytly obdobnou informaci. Pro daný účel jsou stále častěji využívány rostlinné a živočišné bioindikátory, které díky zadržení škodlivin přítomných v atmosféře prostředí odráží celkový rozsah kontaminace ekosystému.

3 CHARAKTERISTIKA SLEDOVANÝCH ORGANICKÝCH KONTAMINANTŮ TERESTRICKÉHO EKOSYSTÉMU

3.1 PERZISTENTNÍ ORGANOCHLOROVÉ KONTAMINANTY

Jednu z nejzávažnějších skupin xenobiotik reprezentují tzv. perzistentní organické sloučeniny, které se vyznačující bioakumulací v lipidické složce živých organismů. Mezi perzistentní organochlorové kontaminanty se řadí polychlorované bifenyly (PCB),

organochlorové pesticidy (OCP) [DDT, aldrin, dieldrin, endrin, chlordan, mirex, HCB, heptachlor a toxafen], polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF). Obecné vlastnosti těchto látek jsou shrnuty v **Tab. I**.

Tabulka I Vybrané vlastnosti látek s vysokým bioakumulačním potenciálem (orientační údaje)

<i>Charakteristika</i>	<i>Parametr podmiňující bioakumulaci</i>
Chemická struktura	vysoký podíl vazeb C-C, jeden či více aromatických kruhů, rozsáhlá substituce uhlovodíkového skeletu atomy chloru (případně bromu)
Molekulová hmotnost	nejčastěji v rozmezí 250 - 500 Da *)
Stabilita	rezistentní k (bio)degradaci (**)
log K_{OW} (***)	3-6 *)
Rozpustnost ve vodě	18 - 0,002 mol.m ⁻³ (**)
Ionizovatelnost	velmi nízká

*) *Limitujícím faktorem je permeabilita biologických membrán.*

**) *Perzistence v půdě činí řádově roky.*

***) *Rozdělovací koeficient n-oktanol/voda charakterizující míru lipofility.*

3.1.1 Polychlorované bifenyly

Jednoduchost a ekonomická nenáročnost výroby, nízká akutní toxicita spolu s příhodnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi vedly k využívání technických směsí PCB prakticky ve všech oblastech lidské činnosti: např. jako dielektrická a teplotně odolná media v průmyslových zařízeních, jako plastifikátory při výrobě barev a laků, jako hydraulické kapaliny, lubrikanty, přísady do pesticidních přípravků, složky brusných olejů, ohnivzdorných přípravků apod. V posledních desetiletích však PCB představují jednu z nejvíce diskutovaných skupin škodlivin, jak z pohledu kontaminace životního prostředí, tak i potravin.

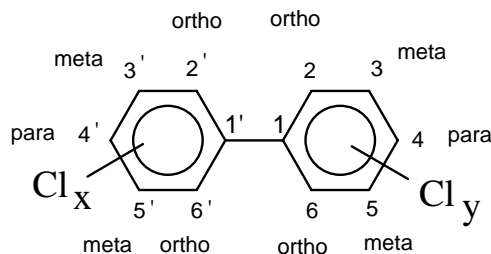
Pod tento název se řadí velká skupina látek odvozených od bifenyly. Bifenyl je aromatická uhlovodík, v němž jsou jednoduchou vazbou spojena dvě benzenová jádra. Tento uhlovodík lze získat pyrolýzou benzenu, působením kovů na halogenbenzeny nebo zahříváním diazoniových solí s benzenem.

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou směsi organických látek vyráběných chlorací bifenyly za přítomnosti vhodného katalyzátoru (chlorid železitý nebo železné piliny). Jejich sumární vzorec je $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, kde n je závislé na stupni chlorace a mění se v rozsahu od 1 do 10. Od základního skeletu bifenyly lze teoreticky odvodit 209 chemických individuů, tzv. kongenerů, z nichž každý má svůj systematický název. Specifikace struktury jednotlivých kongenerů (počet atomů chloru a jejich polohu v aromatických kruzích bifenyly) je uvedena na **Obr. 1**. Jednotlivé kongenery jsou označeny číslem dle názvosloví IUPAC. Mezi majoritní kongenery obsažené v technických směsích na bázi PCB se řadí tzv. indikátorové kongenery (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180), které byly navrženy (IUPAC) pro účely komunikace o stupni kontaminace životního prostředí z důvodu jejich střední až vysoké perzistence a dominantní koncentraci ve většině environmentálních vzorků.

Další skupinu tvoří toxické planární kongenery PCB, jež jsou charakterizovány atomem chloru v poloze meta na bifenylovém skeletu a jedním nebo žádným atomem chloru v poloze ortho. Vyskytují se ve směsích v minoritním množství a mají pravděpodobně vysoký toxický potenciál. Ten souvisí s mechanismem účinku na organismus, který je podobný

polychlorovaným dibenzo-p-dioxinům (PCDD) a dibenzofuranům (PCDF). Ke vzniku toxických kongenerů dochází nejenom (byť ve velmi malém množství) při chloraci bifenylů, ale i při spalování organického materiálu s příměsí chloru.

Obr. 1 Obecná struktura polychlorovaných bifenylů



$$x + y = n = 1 \text{ až } 10$$

Individuální kvantifikace všech kongenerů v reálných vzorcích není z technických, ani praktických důvodů možná, a proto bylo uzančně přijato kompromisní řešení spočívající v zavedení sledování tak zvaných “indikátorových kongenerů” - PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180. Jde o látky vyskytující se v technických směsích ve vysokých obsazích a vyznačující se střední až vysokou perzistencí.

Fyzikálně-chemické vlastnosti technických směsí PCB

Jednotlivé kongenery PCB se liší svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi i osudem v živých organismech, a to jak ve smyslu přeměn, kterým podléhají, tak i pokud jde o biologické efekty, které vyvolávají. Uvést zde vlastnosti všech 209 kongenerů není možné.

Fyzikálně-chemické vlastnosti, které vedly k rozsáhlému používání PCB, lze shrnout do následujícího výčtu:

- termostabilita,
- stabilita vůči slunečnímu záření,
- nehořlavost a nevznětlivost,
- chemická inertnost (odolnost vůči kyselinám a zásadám, vůči oxidaci i redukci),
- nekorozivnost,
- nízká těkavost
- vysoká permitivita,
- výborné teplotnosné vlastnosti,
- výborná mísitelnost s organickými rozpouštědly (hydrofobicita),
- široký interval bodů tání (volitelná konzistence),
- relativně vysoké body varu.

Se vzrůstajícím obsahem atomů chloru v molekule PCB vzrůstá teplota tání a varu, hustota i rozdělovací koeficient n -oktanol-voda K_{OW} (míra lipofility), na straně druhé klesá tlak nasycených par a rozpustnost ve vodě. Hodnoty jednotlivých veličin pro izomerní PCB ovšem nejsou zcela identické. Příčinou jsou mimo jiné vzájemné rozdíly v konformaci molekuly PCB, která ovlivňuje zvláště rozpustnost ve vodě a Henryho konstantu. Fyzikálně-chemické vlastnosti některých kongenerů PCB jsou uvedeny v **Tab. II**.

Tabulka II Fyzikálně-chemické vlastnosti některých vybraných kongenerů PCB

Kongener #	Stupeň chlorace	Log K _{ow}	Rozpustnost ve vodě (µg/l)	Bod tání (°C)	Bod varu (°C)	Tenze par při 25°C (mPa)
1	1	4,30	6000	34	285	1120
28	3	5,80	266	57	340	-
52	4	5,84	29	87	360	4,92
101	5	6,38	10	77	380	1,20
118	5	6,74	2,1	105	380	1,20
138	6	6,83	1,8	79	400	0,532
153	6	6,92	0,91	103	400	0,692
180	7	7,36	0,63	99	400	0,129
209	10	8,26	0,0013	306	456	0,00005

Technické směsi na bázi PCB vyráběné v USA byly označovány jako AROCLOR 12XX, kde 12 značila typ sloučeniny (bifenyl) a poslední dvojčíslí udávalo procentické hmotnostní zastoupení chloru v dané směsi (např. Aroclor 1242 obsahuje 42% chloru). K významným producentům komerčních směsí na bázi polychlorovaných bifenyli v bývalém ČSSR patřil podnik Chemko Stražské na Slovensku, kde se od roku 1959 vyráběly směsi pod názvem DELOR 103, 104, 105, 106 dále HYDELOR 103, 104, 30 a DELOTHER, které svým složením a vlastnostmi odpovídaly v USA vyráběnému Arocloru 1242, resp. 1254, tj. směsím s obsahy chloru 42, resp. 54 hm. %. Počátkem sedmdesátých let, kdy byla po zhodnocení rizika vyplývající z produkce a používání směsí zastavena výroba ve světě, u nás objem produkce neustále rostl, až dosáhl množství okolo 22 000 tun (světová produkce v roce 1984 činila $1,2 \cdot 10^9$ kg). K praktickému ukončení výroby u nás došlo začátkem roku 1984, nicméně i v následujícím období se nepodařilo zabránit užívání některých produktů s obsahem PCB.

Průnik do životního prostředí, distribuce

Přibližně až do začátku 70. let, někde až do konce 80. let, bylo na PCB pohlíženo (díky jejich nízké akutní toxicitě) jako na "biologicky inaktivní látky", a proto manipulaci s nimi nebyla věnována patřičná pozornost. V zásadě lze podle charakteru rozlišit čtyři typy situací, při kterých docházelo k průniku PCB do prostředí:

- použití v otevřených systémech (přísady do barev a laků, plastů, pesticidních přípravků, inkoustů a tiskařských barev atd.),
- uložení na povolených skládkách (špatné technické zabezpečení),
- nepovolené či technicky nedokonalé likvidaci (přímé vypouštění do prostředí, neúčinné spalování),
- náhodné úniky při výrobě, přepravě či provozu příslušných zařízení (hydraulická a tepelná zařízení, transformátory, kondenzátory atd.).

V důsledku této skutečnosti se odhaduje, že do vnějšího prostředí celosvětově proniklo asi 400 milionů kilogramů technických směsí (tj. ca 31 % z 1200 milionů kg celosvětově vyrobených). Asi 65 % z celkové zásoby PCB je přísně evidováno a stále se používá v tzv. uzavřených systémech a 4% připadají na množství PCB již zlikvidované bezpečným spálením. Předpokládá se, že největší množství PCB je uloženo v severním Atlantiku. V kontinentální části představují nejvýznamnější rezervoár sladkovodní sedimenty. Specifickým problémem kontaminace potravního řetězce v ČR byly nátěry stájí a dalších prostor v zemědělském sektoru barvami s vysokým obsahem PCB.

Pro PCB, stejně jako pro mnohé jiné environmentální kontaminanty, je nejvýznamnějším transportním médiem atmosféra. Zvláště mobilní jsou nízkochlorované kongenery. PCB mohou být přenášeny ovzduším ve formě par nebo sorbovány na prachové částice. Délka setrvání jednotlivých kongenerů se zde pohybuje zhruba v rozmezí 40 - 70 dní. Díky dálkovému přenosu atmosférou a opětovné mokré a suché depozici jsou PCB deponovány v půdách, sedimentech a na povrchu vegetace i v místech značně vzdálených od primárního emisního zdroje. Ke zvláště intenzivní precipitaci PCB dochází díky nízkým teplotám v blízkosti zemských pólů, což je příčinou relativně značné kontaminace lokálních potravních řetězců.

Hladiny reziduí PCB jsou obecně vyšší v blízkosti urbanistických a průmyslových lokalit a v blízkosti tzv. bodových zdrojů (výrobní podniky, skládky odpadů z výroby, místa nekontrolovaných úniků a místa záměrné aplikace přípravků PCB) než v řídké osídlených oblastech venkova nebo v oceánech. Studie, které se touto problematikou zabývají, dokumentují sezónní variabilitu hladin těchto polutantů. V letních měsících bývají v atmosféře až 5× vyšší koncentrace, což zřejmě souvisí se zvýšenou tenzí par při vyšších teplotách.

Hlavním zdrojem kontaminace půdy je suchá a mokrá atmosférická depozice. Zvýšené nálezy mají převážně lokální charakter a souvisí s konkrétním bodovým zdrojem znečištění lokality. V půdě podléhají polychlorované bifenyly komplexnímu působení mnoha faktorů, rozsah vazby na půdní částice vzrůstá se stoupajícím podílem organického uhlíku, v úvahu připadá i jejich biodegradace půdní mikroflorou.

Značná pozornost byla také věnována otázce případného přestupu PCB z kontaminované půdy do rostlin na ní pěstovaných (tento aspekt je zvláště aktuální v kontextu řešení problematiky čistírenských kalů). Většina studií se shoduje v konstatování, že k významné translokaci PCB ani v případě silněji zatížené půdy do nadzemních částí rostlin nedochází, výjimkou však mohou být některé nízkochlorované PCB. Kontaminanty zůstávají sorbovány v povrchových vrstvách kořenového systému. Kontaminace nadzemních částí terestrické vegetace PCB tedy souvisí především s atmosférickými imisemi, při kterých se mohou uplatnit i reemise těkavějších PCB z půdy.

Osudy jednotlivých kongenerů PCB a jejich výskyt v jednotlivých článcích potravního řetězce jsou velmi odlišné. Do živočišných organismů pronikají PCB z vnějšího prostředí stravou, ve vodním prostředí hraje významnou roli i průnik z okolí.

Toxikologické hodnocení

Toxikologické hodnocení PCB představuje mimořádně složitý problém, neboť daný organismus je vždy exponován směsí kongenerů, lišících se nejen fyzikálně-chemickými vlastnostmi, ale i biologickými vlastnostmi. Interpretace výsledků starších studií, ve kterých byly testovány účinky technických směsí PCB, je značně obtížná, neboť jejich složení se mezi experimenty často více či méně lišilo a navíc jen malá pozornost byla věnována potenciální přítomnosti toxických nečistot. Konkrétnější výsledky přinesly až toxikologické experimenty s jednotlivými kongenery.

Prováděné toxikologické studie opakovaně potvrdily nízkou akutní toxicitu technických směsí PCB, hodnoty LD₅₀, přes rozdíl v citlivosti testovaných živočichů, dosahovaly až jednotky gramů na kilogram tělesné hmotnosti. Realizovány byly samozřejmě i studie zabývající hodnocením subakutní či chronické toxicity PCB v různých systémech - jak *in vivo*, tak i *in vitro*. Symptomy intoxikace zahrnují celou škálu různých patologických projevů.

Obavy, zda PCB představují karcinogenní riziko pro člověka a živočichy, se dosud nepodařilo objektivně potvrdit. Důkazy, že PCB zvyšují genotoxicitu či mutagenitu řady dalších xenobiotik v různých testovaných systémech *in vitro*, jsou v přímém kontrastu se

studiemi, v kterých byla jednoznačně prokázána jejich inhibiční funkce pro celou škálu genotoxických karcinogenů *in vivo*. Na PCB tedy nelze univerzálně pohlížet jako na promotory jaterních tumorů, protože velmi silně potlačují biologické efekty některých jiných environmentálních či přírodních karcinogenů. Pro tyto sporné závěry byly po intenzivních diskusích PCB zařazeny IARC při WHO do skupiny B2 tj. mezi látek s “pravděpodobným karcinogenním účinkem na člověka” neboli mezi „podezřelé karcinogeny“.

Pro posouzení toxikologického rizika, plynoucího z expozice sloučeninám podobným PCDD, lze použít strategii, která vychází z jejich shodného toxického působení (tzv. “dioxine-like” toxicity). Dané sloučeniny musí pro zahrnutí do tohoto modelu splňovat několik kritérií:

- vykazovat strukturní podobnost s PCDD a PCDF,
- vázat se na AH proteinový receptor,
- vyvolávat biochemické a toxikologické odezvy jako TCDD při krátkodobých nebo chronických expozicích zvířat,
- být persistentní a kumulovat se v potravních řetězcích.

Tento model tzv. faktoru ekvivalentní toxicity (TEF) je založen na aditivním efektu jednotlivých kongenerů a vyjádřením tohoto účinku jako ekvivalentního množství toxického 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxinu, TCDD. Jednoduchý vztah umožní vypočítat toxicitu různých složitých směsí chemikálií jako tzv. ekvivalent toxicity (TEQ):

$$TEQ = \sum ([KONGENER]_{OBSAH} \times TEF)_{PCB/PCDD/PCDF}$$

kde *TEF* je faktor ekvivalentní toxicity (vztaženo na TCDD), *TEQ* ekvivalentní koncentrace TCDD.

Daný přístup ovšem nepočítá s případnými synergistickými účinky sloučenin. Vztahy mezi strukturou jednotlivých kongenerů PCB, jejich afinitou k AH receptoru a toxicitou umožnily identifikovat kongenery, které splňují všechna výše uvedená kritéria, a mohou tedy být zařazeny do konceptu TEQ. Tyto tzv. toxické kongenery PCB zahrnují především planární (non-*ortho*) kongenery: 3,3',4,4'-tetrachlorbifenyl (PCB 77), 3,3',4,4',5-pentachlorbifenyl (PCB 126), 3,3',4,4',5,5'-hexachlorbifenyl (PCB 169) a 3,4,4',5-tetrachlorbifenylu (PCB 81). Další PCB, zahrnuté do daného modelu, jsou mono-*ortho*, popř. některé di-*ortho* kongenery. Vymezení hodnot TEF je předmětem intenzivních mezinárodních diskusí. V **Tab. III** jsou údaje, které uvádí WHO (tyto údaje nemusí být identické s hodnotami uváděnými jinými prameny).

Tabulka III Srovnání faktorů ekvivalentní toxicity (TEF) pro různé kongenery PCB - toxicita pro savce

Kongener	Strukturní typ	TEF
77	non- <i>ortho</i>	0,0001
81	non- <i>ortho</i>	0,0001
126	non- <i>ortho</i>	0,1
169	non- <i>ortho</i>	0,01
105	mono- <i>ortho</i>	0,0001
114	mono- <i>ortho</i>	0,0005
118	mono- <i>ortho</i>	0,0001
123	mono- <i>ortho</i>	0,0001
156	mono- <i>ortho</i>	0,0005
157	mono- <i>ortho</i>	0,0005
167	mono- <i>ortho</i>	0,00001
189	mono- <i>ortho</i>	0,0001

Z uvedených hodnot vyplývá, že nejtoxictější je kongener 126. Stejně jako ostatní non-ortho-kongenery však tento kongener reprezentuje minoritní složku technických směsí PCB, takže jeho hladiny v biotických vzorcích jsou velmi nízké a běžně nepřekračují desítky ng/kg. Nálezy PCB 77 mohou být v rybách i o řád vyšší, zejména v případě kontaminace vod směsami PCB s nižším obsahem chloru. U teplokrevných organismů je však zmíněný trichlorbifenyl metabolizován a hlavní příspěvek ke kalkulovaným hodnotám TEQ tak obvykle připadá na PCB 126.

Ekvivalent toxicity (TEQ) tedy vyjadřuje "jedovatost" velké skupiny sloučenin jako toxicitu ekvivalentního množství 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxinu, což podstatně zjednodušuje hodnocení toxikologického rizika. V případě PCB vede ovšem použití tohoto přístupu k postižení jen jednoho z mnoha dalších biologických efektů. Pouze určitá skupina kongenerů totiž působí (podobně jako dioxiny) přes bílkoviny AH receptor. Tzv. "non dioxine-like" kongenery PCB mají také svojí inherentní toxicitu. Zejména výsechlorované směsi kongenerů PCB (s nízkými hladinami dioxin-like kongenerů) jsou převážně odpovědné za tvorbu jaterních tumorů, pozorovanou za určitých okolností v experimentech na zvířatech. Také toxické působení OH-metabolitů PCB (estrogenita), methylsulfonových derivátů (plicní toxicita) není v uvedeném konceptu TEQ zahrnuta. Problém zhodnocení celkové toxicity PCB (dioxine-like + non dioxine-like) zůstává i nadále otevřený.

3.1.2 Organochlorové pesticidy a příbuzné peizistentní chlorované sloučeniny

Začátek jednoho z nejzávažnějších ekologických problémů, se kterým se lidstvo setkalo, se datuje do roku 1939, kdy byl na trh zaveden vysoce účinný kontaktní insekticid - DDT. Jeho používání, stejně jako několika dalších organochlorových sloučenin, se v následujících letech celosvětově rozšířilo. Alarmující signály o výskytu DDT a reziduí dalších lipofilních organochlorových pesticidů (např. aldrinu, dieldrinu) prakticky ve všech složkách globálního ekosystému a o jejich negativních ekotoxikologických efektech, které se objevily v 60. letech minulého století, zásadním způsobem dokumentovaly potenciální rizika vyplývající z používání pesticidů, resp. perzistentních sloučenin. DDT a příbuzné látky byly pak postupně zakázány téměř ve všech zemích světa. Tyto skutečnosti však zároveň v následujícím období iniciovaly řadu výzkumných programů, zaměřených na studium možností ochrany složek životního prostředí, včetně potravních řetězců člověka, před pokračující kontaminací.

Je nutné dodat, že v životním prostředí mohou být vedle výše zmíněných organochlorových pesticidů a PCB přítomny i další perzistentní halogenované sloučeniny. Bezesporu nejrizikovější skupinou jsou polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany (PCDD/PCDF). Tyto extrémně toxické sloučeniny (jde o karcinogeny vykazující řadu dalších toxických efektů), jejichž přítomnost v potravních řetězcích byla prokázána zhruba od začátku 80.let minulého století, nemají žádné praktické využití a tudíž nebyly nikdy ve větších množstvích cíleně syntetizovány. Vesměs jde o vedlejší nežádoucí produkty různých činností člověka. Pronikají do životního prostředí různými cestami, přičemž jednou z nejvýznamnějších jsou emise ze spaloven městských odpadů, z různých chemických syntéz či technologií.

Fyzikálně-chemické vlastnosti OCP a příbuzných látek

Organochlorové sloučeniny se obdobně jako PCB vyznačují vysokou lipofilitou a s tím souvisejícím značným potenciálem kumulovat se v tukové složce živých organismů. Tyto vlastnosti (**Tab. IV**) jsou spolu s vysokou chemickou stabilitou a omezenou biodegradabilitou příčinou, proč se rezidua těchto látek, přes zákaz jejich používání v mnoha zemích světa, stále v životním prostředí běžně vyskytují. Je nutné připomenout, že vedle mateřských

insekticidních sloučenin zde nacházíme i některé jejich perzistentní metabolity. Tak např. z *p,p'*-DDT vzniká enzymově katalyzovanou reduktivní dehydrochlorací *p,p'*-DDE. Tato sloučenina, jejíž insekticidní účinek je nízký, se dnes většinou vyskytuje ve vzorcích autopsií či biopsií biot či v mateřském mléce savců často v podstatně vyšších koncentracích než mateřské DDT; jejich vzájemný poměr (stupeň konverze) tak indikuje "stáří" zátěže. V tukových tkáních živočichů lze běžně prokázat též *p,p'*-DDD, produkt reduktivní dechlorace, a dále i některé strukturní analogy (*o,p'*-substituované), které mají původ ve výchozím technickém produktu. Za určitých okolností může docházet k tvorbě dicofolu, oxidačního produktu *p,p'*-DDT.

Tabulka IV Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných perzistentních organochlorových pesticidů

Pesticid	Rozpustnost ve vodě, mg/l (20 °C)	Tlak nasycených par, Pa (20 °C)	K_{ow}	Poločas v půdě, dny	Poločas v atmosféře, dny
<i>p,p'</i> -DDT ^{*)}	1.70×10^{-3}	1.50×10^{-4}	1.00×10^6	700-5000	3
<i>p,p'</i> -DDE ^{*)}	1.30×10^{-3}	1.80×10^{-5}	5.80×10^5	-	-
HCB ^{*)}	5.00×10^{-3}	2.50×10^{-3}	2.00×10^5	1 300	627
lindan	7.40×10^0	3.00×10^{-3}	4.00×10^3	400	7.9

^{*)} Není registrován pro použití v zemědělství.

3.2 POLYCYKLIČKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY

PAH reprezentují jednu z nejvýznamnějších skupin semivolatilních environmentálních polutantů s karcinogenním potenciálem; sledování jejich hladin v potravních řetězcích, bioindikátorech a dalších složkách ekosystému je proto v popředí zájmu odborné veřejnosti. Kombinace fyzikálně-chemických vlastností PAH, jako jsou lipofilita, relativní stabilita a relativně nízká těkavost některých zástupců této skupiny, stejně jako jejich všudypřítomnost v prostředí, je předurčující k použití v programech monitorování kontaminace životního prostředí. Vedle zhodnocení ekologických rizik je však důležité také posouzení zdravotních rizik pro člověka, který je exponován především kontaminovanou dietou.

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) představují obrovskou skupinu látek definovaných jako organické sloučeniny, které obsahují dvě nebo více benzenových jader spojených do konjugovaných systémů, jež jsou mnohdy isomerní a mohou být dále substituovány různými funkčními skupinami. Termín "aromatický" byl původně používán pro benzen a jemu podobné látky díky jejich vůni. Později byl smysl tohoto slova rozšířen, a to vzhledem k ojedinelé struktuře a chemické stabilitě spojené s molekulou benzenu.

Fyzikálně-chemické vlastnosti polycyklických aromatických uhlovodíků

Na základě fyzikálně-chemických vlastností xenobiotických látek je možné odhadnout, jakým způsobem se budou chovat ve složkách životního prostředí, tj. jaký bude jejich osud a jak budou na své okolí působit. Přesnost takových odhadů je ovšem ovlivněna kvalitou výchozích dat. Fyzikálně-chemické vlastnosti PAH jsou obecně závislé na molekulové hmotnosti a struktuře dané látky. Se vzrůstající molekulovou hmotností roste jejich bod tání, bod varu a lipofilita vyjádřená rozdělovacím koeficientem oktanol/voda K_{ow} a na druhé straně klesá jejich tenze par a rozpustnost ve vodě. Rozpustnost PAH ve většině organických rozpouštědel je poměrně dobrá. Fyzikálně-chemické vlastnosti PAH jsou

ovlivněny teplotou, a proto je důležitá také znalost jejich změny v závislosti na teplotě. Za pokojové teploty jsou všechny PAH tuhé látky. Nejvýznamnější fyzikálně-chemické vlastnosti pro 16 "prioritních" PAH podle US EPA, definované pro teplotu 25 °C, jsou uvedeny v **Tab. V**. Těchto 16 PAH bylo v roce 1976 uvedeno US EPA jako prioritní pro stanovení v odpadních vodách. Zmíněný soubor, případně jeho varianty, je dodnes v praxi používán v řadě studií pro téměř všechny typy vzorků včetně biotických a environmentálních. Z této skupiny jsou často eliminovány pouze těkavé dvou- a tříjaderné PAH (Naph, Ace, Acy, Flu), a to zejména vzhledem k neúnosně vysokým ztrátám během analytického stanovení a potažmo rozptylu výsledků. Na konferenci zaměřené na PAH pořádané v roce 1992 v Oslu bylo doporučeno pro sledování ve studiích souvisejících se zdravotním stavem populace 15 karcinogenních PAH a dalších šest pro studie zaměřené na sledování kontaminace prostředí. Vedle většiny PAH sledovaných podle US EPA se dále jedná o benzo[*c*]phenanthren, benzo[*j*]fluoranthren, anthanthren, dibenzo[*a,e*]pyren, dibenzo[*a,h*]pyren, dibenzo[*a,i*]pyren a dibenzo[*a,l*]pyren.

Tabulka IV Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti významných PAH

PAH	Molární hmotnost g/mol	Bod tání °C	Bod varu °C	Rozpustnost ve vodě v g m ⁻³ při 25 °C	log K _{ow}	Tenze par (Pa)	Henryho konstanta Pa m ³ mol ⁻¹	log K _{OA}
PHAN	178,23	101	340	1,1	4,57	0,02	3,24	7,47
ANTR	178,23	216	342	0,0446	4,54	0,001	3,96	7,34
FLAN	202,26	111	375	0,26	5,22	0,00123	1,04	8,88
PYR	202,26	156	360	0,132	5,18	0,0006	0,92	8,61
BEAN	228,29	160	435	0,011	5,91	2,8x10 ⁻⁵	0,581	9,52
CHR	228,29	255	448	0,0018	5,75	5,7x10 ⁻³	0,0122	10,42
BEFLU	252,32	168	481	0,0012	6,57	6,6x10 ⁻⁵	-	10,17
BEFL	252,32	217	481	0,00055	6,84	5,2x10 ⁻⁸	0,016	-
BEPYR	252,32	179	496	0,0038	6,04	7,0x10 ⁻⁷	0,046	10,77
DIBEA	278,35	267	524	0,0005	6,75	3,7x10 ⁻¹⁰	0,00017	13,91
BEPER	276,34	277	-	0,00026	7,23	-	0,075	11,01
ICDP	276,34	163	536	0,062	7,66	-	-	-

"-" údaje nejsou k dispozici

Těkavost PAH je charakterizována tenzí par. Její hodnota je závislá na okolní teplotě a roste v řadě od nízko- k výšemolekulárním PAH. Nízkomolekulární PAH jsou těkavější než poměrně stabilní vysokomolekulární.

Rozpustnost PAH ve vodě je ovlivněna zejména teplotou, dále přítomností solí a organických látek a klesá s rostoucím počtem jader PAH.

Pohyblivost PAH v prostředí opět souvisí s jejich molekulovou hmotností. PAH s nižší molekulovou hmotností jsou v prostředí poměrně pohyblivé, zatímco PAH s molekulovou hmotností vyšší jsou vzhledem k vyšším molekulovým objemům a extrémně nízké těkavosti a rozpustnosti relativně nepohyblivé.

PAH jsou vesměs málo reaktivní látky. Reaktivita molekul PAH je podmíněná přítomností konjugovaných π -elektronových systémů, přičemž rozdíly mezi jednotlivými PAH jsou dány počtem a vzájemnou polohou kondenzovaných jader. Z environmentálního hlediska jsou zajímavé zejména ty reakce, které mají vliv na obsahu PAH v ovzduší či v dalších složkách prostředí během odběru vzorků, skladování a laboratorního zpracování.

Mezi hlavní cesty degradace PAH v atmosféře patří reakce s oxidy dusíku a síry, fotochemické reakce a reakce se vzdušnými polutanty produkovanými fotolýzou, jako jsou ozon a hydroxylové a peroxylové radikály. Z fotochemických reakcí je důležitá fotooxidace, která představuje relativně snadný proces přeměny PAH za působení vzduchu a světla. Jednou

z nejběžnějších fotooxidačních reakcí je vznik endoperoxidů PAH. Jejich fotolýza vede k různým reakčním produktům; v případě, že ze sterických důvodů nemohou vznikat endoperoxidy, dochází k tvorbě chinonů.

Reaktivita PAH v prostředí (zejména právě zmíněná fotooxidace) může být ovlivněna stavem atmosféry, zejména teplotou, intenzitou UV záření, obsahem kyslíku, ozonu a jiných oxidativních látek a ostatních látek schopných elektrofilní substituce (NO_x , SO_2). Také přítomnost tuhých atmosférických částic v prostředí, na které jsou PAH sorbovány, jejich složení a velikost má vliv na reaktivitu PAH. PAH sorbované na povrchu popílku vykazují odlišné chemické chování než PAH sorbované na jiné tuhé částice nebo v roztoku. Zanedbatelná oxidace probíhá, pokud jsou PAH sorbovány na sazích, smog je naopak silným prooxidačním médiem. Počáteční rychlost degradace PAH roste s jejich vyšším počátečním obsahem a zároveň se snižuje s rostoucím počtem kondenzovaných jader v molekule.

I když záření hraje důležitou roli při degradaci PAH v atmosféře, světlo nemusí být nutným předpokladem pro rozklad PAH. PAH mohou být degradovány již zmíněnými nefotochemickými reakcemi jako je např. oxidace s plynnými polutanty. Nefotochemická degradace PAH není důležitá jenom z hlediska jejich rozkladu v atmosféře bez působení slunečního záření, ale zejména proto, že PAH mohou být tímto způsobem degradovány během vzorkování a skladování vzorků i bez přístupu světla.

Změny obsahu PAH je nutné brát v úvahu zejména při jejich analytickém stanovení, kdy může docházet v důsledku zmíněných reakcí k jejich možným ztrátám. Největší problém představují fotochemické transformace, které probíhají intenzivně zejména při adsorpci PAH na různých materiálech (filtry, nosiče, chromatografická media apod.).

Vzhledem k dokonalé konjugaci mají PAH charakteristická absorpční spektra, zejména v UV oblasti a díky delokalizovaným elektronům aromatického systému vykazují též schopnost fluorescence. PAH a jejich deriváty silně absorbují světlo ve viditelné a blízké ultrafialové části spektra. S rostoucí velikostí molekuly jsou absorpční maxima posunuta směrem k delším vlnovým délkám. Substituce na jádře, která rovněž ovlivňuje spektrální vlastnosti PAH, závisí jak na povaze substituentu, tak na jeho poloze vzhledem k aromatickému systému. Těchto vlastností se využívá při detekci a stanovení PAH.

Zdroje PAH v prostředí

Všechny organické látky, které obsahují vodík a uhlík mohou být prekurzory PAH. Pokud je směs těchto látek vystavena teplotám vyšším než $700\text{ }^\circ\text{C}$, tzn. podmínkám pyrolýzy, dochází za podmínek nedokonalého spalování (nedostatečného přístupu kyslíku) ke tvorbě nestabilních prekurzorů PAH, a v přítomnosti atomů O, N, S aj. také ke tvorbě příslušných heterocyklických analogů. Vlastní mechanismus vzniku PAH spočívá v pyrosyntéze z nízkomolekulárních nenasycených alifatických uhlovodíků (rekombinací při vysokých teplotách okolo $500 - 900\text{ }^\circ\text{C}$). Vysoce reaktivní fragmenty se stabilizují uzavřením kruhu, kondenzací, dehydrogenací, Diels - Alderovými reakcemi, rozšířením kruhu a jinými způsoby za vzniku různých polycyklických molekul.

Množství a poměrné zastoupení PAH vzniklých během spalování závisí na teplotě pyrolýzy a přítomnosti redukční atmosféry uvnitř plamene, kde řetězová radikálová reakce probíhá ve větším rozsahu a dochází tak ke tvorbě složitějších molekul PAH, včetně alkylderivátů. Při nízkých teplotách ($100 - 150\text{ }^\circ\text{C}$) vzniká velký počet alkyl-substituovaných PAH, se vzrůstající teplotou jejich počet klesá.

Vliv teploty na intenzitu emisí PAH lze dokumentovat na příkladě, kdy při zpracování uhlí (koksování, výroba dehtu), zejména při výrobě kamenouhelného dehtu, dochází ke vzniku mnohem vyšších obsahů PAH (až 1000 x) v porovnání s výrobou asfaltu zpracováním ropy, které probíhá za výrazně nižších teplot.

PAH vstupují do prostředí z mnoha zdrojů, které lze obecně rozdělit na přírodní a anthropogenní. Stručný přehled zdrojů PAH je uveden v **Tab. VI**.

Tabulka VI Nejvýznamnější environmentální zdroje PAH

Anthropogenní
<i>průmyslové</i> výroba tepelné a elektrické energie spalování fosilních paliv výroba koksu výroba a zpracování kamenouhelného dehtu výroba, zpracování a použití asfaltu zpracování ropy výroba a použití sazí havárie tankerů provoz motorových vozidel, letadel, motorových člunů, lokomotiv odpadní vody, čistírenské kaly metalurgické závody potravinářské technologie
<i>neprůmyslové</i> domácí topeniště kouření tabáku spalování pneumatik spalovny odpadů, krematoria
Neanthropogenní
požáry lesů, stepí, préríí aj. uhlí, přirozený průsak ropy vulkanická činnost sedimentované horniny minerály (curtizit, idrialit) biochemická syntéza makrofyty a mikroorganismy

Dominantním zdrojem PAH v našem prostředí jsou emise, které pocházejí z různých anthropogenních aktivit. Anthropogenní zdroje PAH je možné rozdělit na mobilní, kde hlavní příspěvek tvoří emise z benzínových a dieslových motorů a stacionární, mezi které je možné zařadit celou škálu spalovacích procesů zahrnujících domácí topeniště, spalování odpadů a výrobu elektrické energie a průmyslové aktivity (výroba hliníku, koksu a železa, zpracování ropy). Emise PAH uvolněné spalováním odpadů se liší podle typu spalovaného materiálu, typu spalovny a podle podmínek spalování. Stacionární zdroje přispívají z 90 % ke každoroční produkci PAH. V posledních desetiletích významně přispělo ke snížení emisí ze stacionárních zdrojů zavedení anti-emisních opatření v továrnách a elektrárnách, částečné omezení používání topenišť k vytápění domácností a náhrada uhlí jako zdroje energie za naftu a zemní plyn.

Mobilní zdroje přispívají zejména ke kontaminaci městských a předměstských oblastí PAH a v místech, kde se obvykle stacionární zdroje PAH nenachází. Složení emisí PAH z dopravních prostředků je závislé zejména na typu motoru, provozních podmínkách a složení paliva. Obsah PAH v palivech a motorových olejích se často pohybují až na hladinách mg/kg. Ke snížení emisí PAH z mobilních zdrojů přispělo zavedení používání katalyzátorů u motorových vozidel. Ačkoli největší podíl na emisích z mobilních zdrojů mají spalovací motory, PAH se dostávají do prostředí také vlivem opotřebení asfaltových vozovek, pneumatik a olejových náplní motorů vozidel.

Jak ve městech, tak ve venkovských oblastech významně přispívají ke kontaminaci ovzduší PAH domácí topeniště na tuhá paliva, která v kamnech a kotlích hoří často nedokonale za tvorby velkého množství sazí bohatých na PAH. Tento zdroj je dosud

významně rozšířen a je obtížně kontrolovatelný.

Vzhledem k přímé expozici populace je třeba mezi významné zdroje PAH zařadit také tabákový kouř. V domovech kuřáků přispívá tabákový kouř ke kontaminaci vnitřního ovzduší PAH z více než 87 %.

Jak již bylo uvedeno, rozhodující podíl PAH je emitován do prostředí v průběhu spalování nebo jiných postupů zpracování a využívání fosilních zdrojů uhlíku. Fosilní paliva obsahují velice složité směsi PAH. Tvorba PAH ve fosilních palivech probíhala po miliony let postupnou dehydrogenací organických prekurzorů při relativně nízkých teplotách. Uhlí je např. považováno za směs obrovského množství polykondenzovaných benzenových jader s minimálním obsahem vodíku. Lignit obsahuje < 60 % uhlíku, antracit 90 % a obsah uhlíku v uhlí se pohybuje v rozsahu 60 – 90 %. PAH jsou také přirozenými složkami ropy a tím pádem i mnohých petrochemických produktů.

Spalováním dřeva je do ovzduší uvolňováno 25 – 1000krát více PAH, než pokud je jako palivo použito dřevěné uhlí. Větší vliv na množství emisí PAH mají zejména podmínky spalování, než samotný typ spalovaného dřeva. V oblastech, kde převažují domácí topeniště jako zdroj tepla, může spalování dřeva významně přispívat ke kontaminaci atmosféry PAH, a to zejména v zimním období. Významný pokles ve snížení emisí PAH do prostředí uvolněných z domácích topenišť byl zjištěn ve východních oblastech Německa, kde po zavedení nafty (topných olejů) a zemního plynu jako paliv došlo za posledních 30 až 40 let ke snížení emisí PAH o 90 – 99 %.

Predominance nesubstituovaných PAH obecně indikuje spalovací zdroj. Pro jednotlivé zdroje PAH je charakteristické více či méně rozdílné spektrum jednotlivých PAH, což umožňuje při analýze vzorků životního prostředí s větší či menší pravděpodobností určit typ a míru příspěvku jednotlivých emisních zdrojů ke kontaminaci PAH. Je však třeba zdůraznit, že příspěvek určitého zdroje PAH ke kontaminaci prostředí je závislý na mnoha faktorech, přičemž mezi hlavní patří stupeň emise ze zdroje, jeho zeměpisná poloha a lokální klimatické podmínky.

Pro identifikaci zdrojů PAH jsou obvykle používány tzv. "markery", tj. typické komponenty, které se vyskytují v emisích zdroje; diagnostickou hodnotu mohou mít i jejich poměry. V případě identifikace emisí z dopravy se používá koronen, zatímco pyren a fluoranthen jsou charakteristické pro emise ze všech spalovacích procesů, přičemž jejich poměry se liší podle jednotlivých typů spalovacích procesů. Pro emise vznikající při spalování uhlí je charakteristická přítomnost sirných heterocyklických polyaromatických sloučenin, jako jsou benzonaphthothiopheny a dibenzothiopheny. Jak vyplývá z **Tab. VII**, variabilita zastoupení PAH v emisích vzniklých pyrolytickými procesy z jednotlivých zdrojů je velká a závisí na podmínkách spalování, typu spalovaného materiálu a teplotě vzniku a povětrnostních podmínkách (přístupu kyslíku). Poznatky, které vycházejí z publikovaných studií jsou shrnuty v následujících bodech:

- Rozlišení různých typů spalovacích zdrojů navzájem je relativně obtížné, protože spektrum emitovaných PAH může být značně podobné.
- Bez ohledu na typ paliva v emisích často dominují PHAN, FLAN a PYR.
- Během pyrolýzy a spalování fosilních materiálů vznikají především 4- až 5ti jaderné PAH ($M_r = 202 - 278$). Převaha benzo(a)fluoranthenu a FLAN charakterizuje emise z vysokoteplotních pyrolytických procesů.
- Ve výfukových plynech benzinových motorů jsou dominantními FLAN, PYR, BEPER a koronen.
- S klesajícím poměrem FLAN/PYR lze usuzovat na převažující podíl emisí z dopravy oproti emisím ze spalování uhlí.
- Přítomnost alkylovaných phenanthrenů (methylphenanthren) může indikovat kontaminaci

ropou nebo jejími rafinačními produkty.

- Přítomnost sirných analogů PAH a dibenzothiophenu indikuje kontaminaci ze spalování uhlí.
- Podle poměru uhlíku a vodíku a podle molekulární struktury paliva se mění za identických podmínek spalování sklon k produkci PAH v pořadí - aromáty > cykloalkeny > alkeny > parafiny. Z toho vyplývají tendence k produkci PAH při spalování různých typů paliv s ohledem na jejich chemické složení - uhlí > lignit > dřevo > odpadní olej > mazut > topný olej.
- Reten (1-methyl-7-isopropylphenanthren), jehož prekurzorem jsou terpenické látky, může být použit jako indikátor spalování jehličnatých lesů.

Tabulka VII Poměry obsahů PAH zjištěné v emisích z různých zdrojů

<i>Zdroj</i>	FLAN/PYR	PHAN/ANTR	PYR/BEPYR	BEPYR/BEPER
spalovny	0,15			0,14-0,6
ropná rafinerie, zpracování ropy	0,5			0,65-1,7
slévárna	65			
uhelná elektrárna	3			0,9-7
továrna na hnojiva	1,7			
vytápění			0,3-0,8	0,8-1,7
benzínové spaliny	0,49		2-12	0,62
automobily s dieselovými motory			50-100	
doprava				0,4-1,3
spalování koksu	0,76-1,31	1,27-3,57		36,4
hoření dřeva (lesů)	0,7-1,37	2,14-11,17		1,2-5
výroba železa a oceli	0,89-2,64	1,5-10		0,4-1,16
kamenouhelný dehet	1,37			0,67

PAH nejsou produkty pouze anthropogenní činnosti, ale mohou vznikat v přírodě také přirozenou cestou v průběhu přírodních "spalovacích" procesů, např. požárů lesů a jiných ploch pokrytých vegetací (vřesovišť) či vulkanickou činností. Vedle mobilních zdrojů PAH a některých průmyslových procesů reprezentuje právě spalování biomasy zejména v zemědělství (spalování slámy a strnišť), lesním hospodářství a rekreaci (ohně rekreatantů) globálně i lokálně nekontrolovatelné zdroje kontaminace atmosféry PAH. Emise PAH uvolněné v důsledku takových požárů jsou závislé na podmínkách spalování. V případě "menších" požárů dochází k produkci větších množství PAH, v porovnání s požáry mohutnými. Emise PAH se zvyšují se zvyšujícím se podílem vzniklých částic a s klesající účinností spalování.

Česká republika patří k zemím Evropy s relativně značně znečištěným životním prostředím, a to zejména díky tomu, že spalováním uhlí, které je zde hlavním zdrojem energie, jsou do prostředí emitována velká množství PAH. Na zvýšené kontaminaci českého ekosystému se však podílejí i naši sousedé (např. vysoká koncentrace těžkého průmyslu ve Slezsku přispívá ke kontaminaci ovzduší její severovýchodní části).

Distribuce a osud PAH v prostředí

Životní prostředí představuje dynamický systém, ve kterém dochází k produkci, transportu, depozici a transformaci takových látek jako jsou PAH. PAH inkorporované do jednotlivých složek terestrického ekosystému, se nechovají staticky, ale mohou podléhat řadě změn. K jejich přeměně či pohybu může docházet různými procesy, mezi něž patří biodegradace, chemická transformace, fotolýza, vytěkání, vylouhování, metabolismus a eroze.

Pro komplexní charakterizaci osudu PAH v životním prostředí je tedy nutné nejenom zjištění vlastní zátěže (obsahu sledovaného analytu), ale i znalost výše zmíněných zákonitostí osudu polutantů v prostředí. Pomocí modelování pak mohou být případně získány i prognózy o stavu kontaminace prostředí sledovanými látkami.

Spalovací procesy, resp. emise vznikajících zplodin, jsou vesměs hlavním zdrojem kontaminace prostředí PAH. Z tohoto důvodu představuje atmosférická depozice hlavní cestu pro přestup PAH do terestrického, ale i vodního ekosystému a atmosféra hlavní transportní médium PAH v prostředí. Po vstupu do prostředí dochází k distribuci PAH mezi jeho jednotlivými složkami, která probíhá např. vzdušným prouděním z oblastí s vyšším obsahem PAH, nebo resuspendací a transportem z kontaminovaných sedimentů ze znečištěných oblastí. Na základě svých fyzikálně-chemických vlastností PAH buď v dané složce životního prostředí setrvávají nebo jsou distribuovány mezi jeho další složky vytěkáním či resuspendací částic. Větrná a vodní eroze tak představují důležité cesty redistribučních mechanismů PAH v prostředí.

Obsah PAH v prostředí se tedy významně mění v čase i prostoru, což je způsobeno již zmíněnými transportními a transformačními procesy, které nekontrolovatelně (nahodile) v našem prostředí probíhají. Míra transportu mezi jednotlivými složkami ekosystému je funkcí fyzikálně-chemických vlastností jednotlivých PAH (rozpustnost ve vodě, lipofilita, těkavost), stavem PAH (tj. zda jsou spojené s částicemi či v plynném stavu), stavem prostředí (povětrnostní podmínky), depozicí, reakcemi, které v prostředí probíhají (fotooxidace, chemická oxidace, mikrobiální degradace).

PAH jsou přítomny v prostředí ve všech jeho fázích - ve vzduchu, ve vodě, v organické hmotě (v sedimentech, v huminových kyselinách v půdě a v lipidech a voscích v biotě). V závěrech studie vypracované ve Velké Británii, která se zabývala odhadem globální zátěže PAH v jednotlivých složkách prostředí, se uvádí, že asi 50 000 t PAH je deponováno v půdě, 52 t je asociováno s vegetací, 38 t je v atmosféře, 260 kg ve sladkovodních vodách a 2 800 t ve sladkovodních sedimentech. Prostor v Velké Británii tedy obsahuje přibližně 53 000 t PAH (kromě průmyslově vysoce kontaminovaných sedimentů a odpadních zdrojů), přičemž více než 90 % z celkových emisí PAH je asociováno s půdou, zatímco zbývající část je spojena se sladkovodními sedimenty.

Termín "semivolatilní" je v souvislosti s PAH používán pro vyjádření skutečnosti, že se vyskytují jak v plynné fázi atmosféry, tak asociované s částicemi. Perzistentní, semivolatilní povaha některých PAH je příčinou jejich transportu na dlouhé vzdálenosti a jejich středně- až dlouhodobého setrvávání v různých částech životního prostředí.

Přestupy PAH mezi jednotlivými fázemi prostředí lze teoreticky popsat pomocí různých rozdělovacích koeficientů. Jednotlivé rozdělovací koeficienty charakterizují vztah mezi hladinami polutantů mezi dvěma sousedními fázemi v termodynamické rovnováze a jsou klíčovými charakteristikami pro přestup látek mezi jednotlivými složkami ekosystému.

Rozdělovací koeficient K_{OW} (*n*-oktanol/voda) charakterizuje schopnost přestupu PAH mezi vodou a biotou či mezi vodou a organickou hmotou v půdě a sedimentech. Obecně tak vyjadřuje míru lipofility daného PAH a současně i indikuje potenciální schopnost jejich bioakumulace. Se vzrůstajícím K_{OW} klesá rozpustnost PAH ve vodě; následkem toho dochází k jejich kumulaci v sedimentech, kde se stávají odolnějšími vůči degradaci a resuspendaci.

Tendenci k biokoncentraci a bioakumulaci v biotické složce prostředí mají PAH s $K_{OW} > 3$. Obecně lze schopnost biokoncentrace organismem vyjádřit pomocí biokoncentračního faktoru BCF, který je možné popsat vztahem $BCF = W_{org}/W_x$, kde W_{org} je obsah PAH v biotě a W_x obsah PAH v okolním prostředí. Na hodnotu BCF má vliv i teplota, s jejím poklesem BCF vzrůstá.

Koeficientem, který charakterizuje přestup PAH z atmosféry do biotické složky prostředí, je rozdělovací koeficient *n*-oktanol/vzduch K_{OA} , přestup mezi vodou a ovzduším je

charakterizován rozdělovacím koeficientem vzduch/voda K_{AW} . Z hodnot K_{OA} je možné predikovat mechanismus přestupu PAH z atmosféry do biotické složky. Těžké PAH s hodnotami $\log K_{OA} < 8$ jsou sorbovány povrchem vegetace přímo z plynné fáze atmosféry, pro PAH s $\log K_{OA} > 11$ je převažujícím mechanismem přestupu do biotické složky prostředí depozice částic.

Doba setrvání PAH v různých částech prostředí je různá v závislosti na vlastnostech dané látky a na vlastnostech prostředí, tedy na ročním období, teplotě, sluneční radiaci, ale také na mikrobiální aktivitě. U nízkomolekulárních PAH jsou typické poločasy rozpadu v atmosféře dny, týdny ve vodě, měsíce v půdě a roky v sedimentech. Tyto látky tedy nejsou ve srovnání například s polychlorovanými bifenoly významně perzistentní. Tří- a čtyřjaderné PAH mají poločasy rozpadu v jednotlivých složkách ekosystému asi dvakrát delší. Těžší PAH s pěti a více jádry jsou již poměrně perzistentními látkami s poločasy rozpadu týdny ve vzduchu, měsíce ve vodě a roky v půdě a sedimentech. V sedimentech, kde setrvávají PAH nejdéle dochází postupně k jejich zakoncentrování. Pomocí obsahu PAH v sedimentech tak může být dobře charakterizováno celkové dlouhodobé zatížení prostředí. V abiotických vzorcích jsou PAH nacházeny jako komplexní směsi s relativně neměnnými poměry jednotlivých PAH, charakteristickými pro jednotlivé matrice - vodu, půdu, sedimenty a vzduch.

V tkáních vyšších organismů jsou nalézané hladiny PAH obvykle velmi nízké, což je způsobeno jejich rychlou metabolickou přeměnou. Většina obratlovců je vybavena enzymatickým aparátem, který jim umožňuje PAH metabolizovat za vzniku intermediátů, z nichž některé jsou cytotoxické a karcinogenní. Vyšší hladiny PAH mohou být detekovány u nižších bezobratlých organismů (slávky a ústřice), které se vyznačují nízkou úrovní biotransformace těchto látek. Právě vzhledem k rozdílům v biotransformaci a bioakumulaci jednotlivých PAH se zastoupení PAH v biotě často liší od zastoupení v abiotických matricích. Pro biomagnifikaci PAH neexistují téměř žádné důkazy, biakumulace byla prokázána pouze u organismů, které jsou dlouhodobě exponovány.

Kontaminace atmosféry PAH

V atmosféře jsou PAH přítomny buď v plynné fázi nebo sorbované na pevné částice. PAH jsou primárně emitovány do plynné fáze a poté jsou inkorporovány na tuhé částice buď kondenzací při ochlazování emisí nebo adsorpčním mechanismem. Největší důraz je z hlediska expozice lidské populace kladen na vazbu PAH na povrch respirabilní frakce částic, tj. částic s průměrem $< 1 \mu\text{m}$. Distribuce PAH mezi plynnou a pevnou fází atmosféry je ovlivněna několika faktory: tenzí par PAH, množstvím a velikostí částic, teplotou ovzduší, koncentrací PAH a afinitou jednotlivých PAH k částicím organické hmoty. Při vyšších teplotách dochází k obohacení plynné fáze těžkějšími PAH, v zimním období naopak dochází ke kondenzaci plynných PAH na povrch částic a jejich depozici na zemský povrch. Se vzrůstající molekulovou hmotností a větším počtem kondenzovaných jader mají PAH tendenci k přestupu z ovzduší do vody, k asociaci s pevnými částicemi aerosolu a organickým podílem půd a sedimentů. Obecně lze však charakterizovat distribuci PAH v atmosféře tak, že tříjaderné PAH jsou přítomny především v plynné fázi atmosféry, pěti- a šestijaderné PAH jsou primárně sorbovány na částice a čtyřjaderné PAH jsou přítomny v obou fázích atmosféry.

Při uvolnění PAH do atmosféry jsou tyto látky podrobeny řadě atmosférických procesů, které mají vliv na jejich distribuci, transport a degradaci. Množství a distribuce PAH v atmosféře není závislé pouze na množství emisí, ale také na stabilitě PAH v atmosféře. Mezi atmosférické procesy, které mají vliv na obsah a distribuci PAH, patří zejména suchá

depozice, mokrá depozice horizontální (mlha, námraza, rosa) či vertikální (déšť, sníh), dále atmosférický transport a rozptyl vzniklý prouděním vzduchu, atmosférická degradace nebo přeměna, buď chemickými nebo fotochemickými reakcemi.

Vodní srážky jsou základem atmosférického cyklu PAH a PAH v nich mají charakteristickou distribuci. Průměrný obsah PAH ve srážkách se pohybuje v jednotkách až stovkách ng dm^{-3} v závislosti na jejich rozpustnosti ve vodě (PAH s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné ve vodě na hladinách $\mu\text{g dm}^{-3}$, vyšší na hladinách ng dm^{-3}). Obecně lze říci, že nálezy PAH ve srážkách jsou vyšší v zimě než v létě, což odráží sezónní variace hladin PAH v atmosféře. Sněžení je také mnohem efektivnějším způsobem pro odstranění PAH z atmosféry než déšť.

Hladiny PAH v prostředí vykazují nejen sezónní, ale i lokální změny. Nejvyšší množství PAH jsou přítomna v ovzduší v zimě a spíše v městských než venkovských oblastech. K vyšším nálezům PAH v zimním období přispívají zejména změny v produkci emisí (zvýšení produkce emisí z domácích topenišť a automobilových exhalací) a změny meteorologických podmínek (kratší doba svitu a nižší teplota, teplotní inverze). Tyto faktory významně ovlivňují disperzi vzdušných polutantů a změny ve fázové distribuci PAH (plynná fáze - částice).

Obsahy PAH v ovzduší se mohou pohybovat v rozpětí několika řádů. Za hodnoty odpovídající pozadí jsou považovány koncentrace $0,1 - 1 \text{ ng m}^{-3}$, střední hodnoty v ovzduší městských a průmyslových aglomerací se pohybují mezi $0,3 - 6 \text{ ng m}^{-3}$.

Kontaminace vegetace PAH

Vegetace představuje významnou součást potravního řetězce člověka. Sledování úrovně zatížení vegetace atmosférickými polutanty, včetně PAH, spolu s popisem zákonitostí o mechanismech přestupu PAH a zjištění případných zdrojů kontaminace, jsou tedy důležité aktivity přispívající k přijímání opatření k ochraně zdraví člověka.

Vegetace, která pokrývá asi 80 % povrchu Země a má ve srovnání s ní 6 – 14krát větší povrch, hraje zákonitě důležitou úlohu v koloběhu PAH v prostředí. Míra kontaminace vegetace PAH je ovlivněna fyzikálně-chemickými vlastnostmi jednotlivých PAH, jako je rozdělovací koeficient K_{ow} , rozpustnost ve vodě, tenze par, Henryho konstanta, dále environmentálními podmínkami, tj. teplotou a obsahem organických látek v půdě a nakonec samotným obsahem PAH v prostředí. Také morfologie rostliny, tj. plocha povrchu dosažitelná pro adsorpci a obsah lipidů má významný vliv na kontaminaci vegetace PAH.

V důsledku atmosférické depozice je značná část PAH deponována do půdy nebo na povrch vegetace. Hlavní cestou kontaminace vegetace je sorpce PAH listovou plochou přímo z ovzduší a dále z deponovaných částic. Přímému styku vegetace s půdou a tím kontaminaci vegetace absorpcí PAH z částic adsorbovaných na jejím povrchu lze zabránit pokrytím povrchu půdy různými typy mulčovacími materiály.

Podrobněji lze mechanismus kontaminace vegetace rozdělit na tři základní mechanismy, tj. plynnou depozici, depozici částic (mokrou a suchou) a mokrou depozici rozpuštěných látek, která je však vzhledem k hydrofobnímu charakteru většiny polutantů zanedbatelná. Význam prvních dvou mechanismů souvisí s hodnotou rozdělovacího poměru látky mezi plynnou složku atmosféry a částice. S klesající těkavostí roste tendence látky k přestupu z plynné fáze na částice, čímž roste význam mokré a suché depozice v porovnání s depozicí plynů. V případě plynné depozice je třeba dále rozlišit mezi dvěma rozdílnými procesy, tj. rovnovážným poměrem mezi atmosférou a vegetací a kineticky limitovanou depozicí plynů. Rovnovážný poměr může být dosažen v případě, že je rozdělovací koeficient mezi vegetací a plynnou fází relativně malý; pokud je jeho hodnota vysoká, přestup látky z atmosféry do vegetace může být tak pomalý, že ani během vegetačního období rostliny není

dosaženo rovnovážného stavu. Pokud není dosaženo tohoto stavu, jsou klíčovými faktory, které ovlivňují obsah PAH v rostlině, její věk a morfologie povrchu (velikost, drsnost, tvar). Pro depozici částic je dále důležitá míra nerovnosti povrchu, přítomnost trichomů a orientace listů.

Rozsah každého z uvedených mechanismů je ovlivněn hladinou látky v atmosféře, environmentálními podmínkami a typem vegetace. Depozice částic je funkcí obsahu PAH vázaných v atmosféře na částice, velikostí částic, množstvím, frekvencí a intenzitou srážek a také schopností rostlinného povrchu zachytit částice. Kineticky omezená depozice plynů je procesem integrace látky ve vegetaci, který je závislý na růstové periodě, věku rostliny, rychlosti větru, struktuře koruny stromů a nerovnosti povrchu vegetace. Pro mechanismus příjmu PAH dosažením rovnovážného poměru mezi atmosférou a vegetací je důležitý obsah PAH v plynné fázi atmosféry v době před odebráním vzorků, dále teplota a schopnost vegetace kumulovat kontaminanty.

Ne příliš významnou cestou kontaminace vegetace je absorpce PAH z půdního roztoku a povrchem kořenů. Translokace PAH v rostlinách z půdy kořenovým systémem je ovlivněna hydrofobním charakterem těchto látek a je možné ji odhadnout na základě hodnoty K_{OW} . Její rozsah je ovlivněn vodním režimem rostliny a přítomností tzv. "oil channels" ("vodivých kanálků") v kořenovém systému, které umožňují snadnější přestup PAH do vnitřních pletiv. Foliární příjem PAH odpařených z kontaminovaných půd je také možným zdrojem kontaminace vegetace PAH.

Studie, které se zabývají akumulací organických polutantů vegetací, lze rozdělit do tří kategorií - sledování mechanismů příjmu polutantů vegetací, dále použití vegetace jako indikátoru úrovně kontaminace, případně objasnění významu vegetace jako "nástroje" pro odstranění polutantů z prostředí.

Míra kumulace PAH v této biotické složce prostředí je obvykle funkcí rozdělovacích koeficientů K_{OW} a K_{AW} a Henryho konstanty jednotlivých PAH. Z hodnoty K_{OW} je možné pro vegetaci, na základě principů popsaných v předcházejícím textu, odvodit jejich příslušné biokoncentrační faktory BCF. Někteří autoři využívají k popisu distribuce organických polutantů v jednotlivých částech prostředí (atmosféře, vodě, půdě, sedimentech, biotě) pojetí modelů na základě fugacit. Na základě těchto modelů může být, z obsahu polutantů v jednom médiu a dalších parametrů, mezi které patří fyzikálně-chemické vlastnosti individua, jeho bioakumulační potenciál v biotě, pravděpodobnost degradace látky v prostředí a její stupeň, odhad úrovně emisí, odhadnuta hladina polutantů v ostatních médiích. Je však třeba zdůraznit, že tyto modely obsahují mnoho zjednodušujících předpokladů. Také extrapolace obsahů PAH získaných pomocí biomonitoringových studií na hladiny PAH v plynné fázi atmosféry by mohla sloužit jako ekonomicky přijatelná alternativa k nákladnému vzorkování ovzduší. I v tomto případě je však třeba zohlednit faktory ovlivňující příjem PAH rostlinou, tj. velikost a charakter jejího povrchu, obsah lipidů a teplotu ovzduší.

Řada autorů využívá vegetaci nejen jako nástroje k charakterizaci rozsahu kontaminace atmosféry, ale i k určení původu zdrojů kontaminace organickými polutanty. Pomocí vegetace lze sledovat fluktuaci kontaminace v čase a její vzorkování je, zejména v odlehlých lokalitách, méně složité než v případě aktivních odběrů ovzduší. Nálezy PAH ve vegetaci odráží, v souladu s nálezy PAH v ovzduší, sezónní změny v kontaminaci atmosféry a dokumentují i rozdílnou úroveň kontaminace průmyslových a neprůmyslových oblastí. Fázová rovnováha mezi obsahem PAH v atmosféře a ve vegetaci je funkcí teploty; na jaře a na podzim, kdy je teplota ovzduší nižší, jsou nacházeny ve vegetaci obvykle vyšší hladiny PAH, v letním období, kdy je naopak okolní teplota vyšší, jejich obsahy klesají. Tato skutečnost dokazuje, že foliární příjem PAH je důsledkem kontaminace atmosféry PAH a vegetace tak může být použita jako indikátor znečištění ovzduší. Rozdíly v nálezech PAH v různých druzích vegetace v dané lokalitě mohou být značné, např. vzhledem k rozdílnostem

mezi odebíranými rostlinnými orgány (jehličím, listy, plody).

Důležitou roli v sorpci nejen PAH, ale i ostatních organických kontaminantů, z atmosféry hraje hlavně složení vegetace, zejména jejího povrchu. Rostliny se skládají z velkého množství látek, mezi nimiž zaujímají značný podíl kutikulární lipidy, buněčné lipidy, proteiny, stavební polysacharidy a voda, jejíž obsah se může pohybovat od 55 do 85 %. Každá z těchto komponent má charakteristické fyzikálně-chemické vlastnosti, které spolu s fyzikálně-chemickými vlastnostmi kontaminantu určují míru distribuce látek mezi nimi a parní fází atmosféry. Atmosférické kontaminanty jsou zákonitě koncentrovány zejména v těch částech rostlin, které jsou v přímém kontaktu s ovzduším. V případě konzumace může právě rozsah kontaminace povrchových vrstev vegetace PAH představovat jeden z hlavních zdrojů těchto látek v lidské dietě.

Povrch rostlin je pokryt epidermální tkání, lipofilní membránou, jejíž hlavní složkou je biopolymer kutin (jeho prekurzorem jsou monomery kyseliny dihydroxy- a trihydroxyhexadekanové) a "voskovité" lipidy (v případě jehličnanů se jedná o polyestery s dlouhým řetězcem – estolidy). Tato membrána pokrývá vnější stěny pokožkových buněk rostlin a slouží rostlinám k ochraně před nekontrolovatelnými ztrátami vody z rostlinných pletiv a infekcí. Vrstva kutinu je nazývána rostlinnou kutikulou.

Vysoký kumulační potenciál pro PAH (ale i ostatní lipofilní atmosférické kontaminanty) mají zejména rostliny, resp. jejich části, s vysokým obsahem povrchových lipidů a členitým povrchem ("chloupky" u mechu a některých listnatých stromů - trichomy). Trichomy mohou také sloužit k ochraně rostliny před ztrátami vody a slunečním zářením a v některých případech mohou rostlinu chránit před hmyzem, šneky a slimáky, které se rostlinami, resp. jejich listy, živí. Prostřednictvím stomat (průduchů) mohou být PAH inkorporovány také do vnitřních pletiv rostlin (listů). Množství stomat na cm² epidermisu se může pohybovat od 0 do více než 100 000, v závislosti na druhu rostliny. Po vstupu PAH do rostliny může docházet k jejich metabolické přeměně, která může vést až k chronickým efektům a ovlivnit tak spolu s vitalitou rostliny i její potenciál pro kumulaci PAH.

Míra sorpce organických polutantů vegetací závisí kromě typu kutikuly rostliny také na poměru povrchu rostliny k její celkové biomase. Rostliny s vysokou hodnotou tohoto poměru, tedy s velkou plochou listů nebo jehlic, představují značný potenciál pro sorpci PAH z atmosféry. Dalším faktorem je samozřejmě, vedle obsahu PAH v atmosféře, délka vegetačního nebo růstového období rostliny, tedy doba expozice.

Největší část "sorpčního" povrchu vegetace tvoří listy a jehličí, zatímco podíl stonků, větví a kmenů je podstatně menší (alespoň v letním období). Mezi rostliny používané pro studium zátěže ekosystému se řadí mechy, lišejníky, listnaté a jehličnaté stromy, trávy, některé užitkové rostliny, např. z čeledi brukvovitých a dále rostlinné matrice typu pylů, kůry stromů. Vyjmenované rostlinné matrice jsou schopné odrážet nejen krátkodobý stav kontaminace atmosféry, ale jsou vhodné i pro dlouhodobé monitorování znečištění ovzduší, zejména v případě neopadavých jehličnanů. Z tohoto důvodu se tyto rostliny využívají jako indikátory znečištění atmosféry, tzv. "*passive samplers*", pasivní vzorkovače.

Mechy a lišejníky nedisponují řádným kořenovým systémem, mají však velký povrch, který není téměř pokryt kutikulou. Díky těmto morfologickým znakům probíhá příjem vzdušných polutantů téměř výhradně depozicí částic. Mechy a lišejníky obsahují velmi málo lipidů (< 1 %) a organické hmoty (< 5 % čerstvé hmotnosti), takže přestup lipofilních organických látek přímo z plynné fáze atmosféry je omezený. Vzhledem charakteru povrchu (malý obsah lipidů, členitost) jsou v těchto matricích nacházeny spíše netěkavé PAH, s vyšší molekulovou hmotností, které jsou v ovzduší asociovány především s částicemi. Depozice částic tedy představuje hlavní cestu kontaminace mechů a lišejníků.

Vyšší obsah kutikulárních vosků u jehličnanů je pravděpodobně důvodem vyšších nálezů PAH v těchto rostlinách v porovnání s ostatní listnatou vegetací. Variace v hladinách

PAH nacházejících v různých rostlinných tkáních z jedné oblasti může být přisuzována různému obsahu vlhkosti v jehličí, protože nejen její obsah, ale i celkové složení jehlic se mění s věkem jehličí. Jiným kritériem, které by mohlo sloužit k normalizaci vyjádření dat, je velikost povrchu jehličí. Vzhledem k různému obsahu lipidů v jehličí, může také vyjádření na obsah lipidů ovlivnit rozdíly mezi nálezy PAH ve sledovaných vzorcích.

Použití vegetace jako indikátoru kontaminace atmosféry má však i svá omezení; nutným předpokladem pro správné posouzení získaných dat je znalost mechanismu příjmu polutantů a faktorů (již zmíněných), které jej ovlivňují. Předpokladem pro posouzení zátěže je také zpracování dostatečného množství vzorků, tedy systematické a důsledné monitorování kontaminace. Aby bylo možné stanovit úroveň zátěže měst a regionů, je třeba získat velké množství vzorků z různých lokalit tak, aby byl minimalizován efekt vlivu bodového zdroje kontaminace a snížen vliv variability mezi odebranými vzorky ze sledované oblasti. I přes to se však běžná směrodatná odchylka mezi nálezy pro jeden druh rostliny rostoucí ve stejné oblasti může pohybovat v rozpětí 20 – 60 %, což může být způsobeno i změnami v hladinách v závislosti na sezónní teplotě ovzduší.

PAH sorbované vegetací mohou být translokovány, metabolizovány, na povrchu vegetace může docházet k jejich fotodegradaci a ke snížení/zředění kontaminace může docházet i růstem. Fotodegradace představuje patrně nejvýznamnější cestu odstranění PAH, která může být ovlivněna kvalitou a intenzitou světla, stupněm znečištění atmosféry atd. Vlastní metabolická přeměna PAH rostlinami je oproti fotodegradaci zanedbatelná. S rostoucím počtem kondenzovaných benzenových jader v molekule klesá schopnost přeměny PAH rostlinami.

Vegetace může být také použita pro identifikaci lokálních, ale i regionálních zdrojů kontaminace PAH. Jak již bylo zmíněno výše, vegetace je užitečným nástrojem pro sledování celkové zátěže atmosféry, a pokud jsou její vzorky z určité oblasti archivovány, může také demonstrovat historické trendy v hladinách kontaminantů atmosféry regionu.

Nálezy PAH ve vegetaci se pohybují v rozmezí setin až stovek $\mu\text{g}/\text{kg}$. V blízkosti intenzivních zdrojů kontaminace se však můžeme setkat i s nálezy mnohem vyššími, které dosahují až desítek mg/kg . Dále bylo v některých studiích, které se zabývaly touto problematikou, zjištěno, že kontaminace vegetace a půdy klesá se vzdáleností od zdroje PAH.

V půdě, na které rostliny rostou, jsou obvykle nacházeny mnohonásobně vyšší hladiny PAH než v samotných rostlinách. Nálezy PAH v kořenech jsou také zpravidla nižší než hladiny v půdě, ale při zvýšené půdní kontaminaci byla prokázána i vyšší akumulace PAH v rostlině.

Poznatky o sorpci PAH vegetací lze shrnout do několika bodů:

- nízkomolekulární PAH jsou s ohledem na typ povrchu sledované matrice rostlinami sorbovány snadněji než vyšemolekulární,
- sorpce PAH vegetací je ovlivněna klimatickými podmínkami, zejména teplotou (s jejím poklesem roste míra depozice PAH do vegetace), velikostí a charakterem povrchu,
- hladiny PAH ve vegetaci jsou obvykle vyšší v nadzemních částech rostlin než v částech podpovrchových a na povrchu rostlin než ve vnitřních pletivech,
- rostliny s velkým povrchem listů, drsným charakterem povrchu a vysokým obsahem kutikulárních vosků obsahují obvykle vyšší hladiny PAH na jednotku hmotnosti.

Toxikologické hodnocení

Rizika spojená s přítomností chemických karcinogenů v životním prostředí na zdraví lidské populace se v posledních desetiletích stala jedním z nejdůležitějších problémů, jehož řešením se zabývají environmentální, lékařské i chemické vědy. Zvláštní důraz je kladen

zejména na chemické karcinogeny přítomné v ovzduší. PAH patří mezi první atmosférické polutanty, u kterých byl zjištěn karcinogenní potenciál. Pro svůj toxický potenciál jsou PAH evidovány na seznamu US EPA a Evropského Společenství jako prioritní polutanty.

Rozšiřující se aktivity v oblasti sledování kontaminantů v životním prostředí ČR jsou doprovázeny i snahou o objektivizaci procesu hodnocení rizik. Pro tento účel jsou využívány i nejnovější poznatky o biodostupnosti ("bioavailability") sledovaných škodlivin pro daný organismus, mechanismus jejich metabolických přeměn, kumulace a eliminace a v neposlední řadě i charakterizace vlastních toxických efektů. Biotransformační mechanismy PAH byly již v minulosti intenzivně studovány s cílem objasnit jejich mutagenní a karcinogenní účinky. Popsána byla tvorba aktivních intermediátů, z nichž některé mohou tvořit kovalentní adukty s DNA a interferovat tak s procesem genetického přenosu informací (riziko zvýšení mutací). Pro posouzení expozice organismů PAH se často využívají tzv. biomarkery, látky, které relevantním způsobem reprezentují danou skupinu látek a které lze bez větších obtíží analyticky stanovit.

Z toxikologického hlediska je možné PAH rozdělit na potenciálně karcinogenní a nekarcinogenní. Toto dělení je však poněkud zjednodušující, zejména vzhledem k faktu, že toxicita jednotlivých PAH úzce souvisí se strukturou dané molekuly. Také různorodost relativního zastoupení PAH v jednotlivých matricích vyvolává potřebu použití jiného způsobu posouzení toxicity směsi PAH nalezených v konkrétním vzorku.

Podle obecné klasifikace IARC, která řadí látky na základě jejich toxicity do různých tříd, jsou PAH podle stupně karcinogenity vzhledem k lidské populaci zařazeny do skupiny 2A, kam se řadí pravděpodobně karcinogenní látky, do skupiny 2B kde jsou zařazeny potenciální karcinogeny a do skupiny 3, tj. pro neklasifikované látky. Do skupiny 3 jsou zařazeny fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, chrysen, triphenylen, benzo[e]pyren, perylen, benzo[g,h,i]perylen, dibenz[a,j]anthracen, dibenz[a,c]anthracen, koronen, do skupiny 2B dibenzo[a,e]pyren, dibenzo[a,h]pyren, dibenzo[a,i]pyren, dibenzo[a,l]pyren, indeno[1,2,3-cd]pyren, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[j]fluoranthen a do skupiny 2A benz[a]anthracen, benzo[a]pyren a dibenz[a,h]anthracen.

Tyto látky působí zpravidla lokálně, tj. ke vzniku nádorového bujení dochází v místě jejich styku s organismem či tkání. Pro většinu z těchto karcinogenů byla ve vztahu k experimentálním zvířatům prokázána závislost účinku na dávce. Tato závislost však může být u různých druhů laboratorních zvířat různá. U člověka je situace poněkud složitější, i když řada epidemiologických studií vztah vzniku nádorového onemocnění a určitých procesů nebo výrob jednoznačně potvrdila. Zvýšený výskyt rakoviny je zaznamenáván u pracovníků v průmyslových odvětvích, kde dochází k uvolňování velkého množství PAH do ovzduší, jako jsou plynárny, koksárny, dále při výrobě hliníku a dehtu, při pyrolytické výrobě sazí, u asfaltérů, pracovníků ve spalovnách a lidí trpících psoriázou a léčených preparáty na bázi dehtu.

Vzhledem k tomu, že PAH se v prostředí vyskytují vždy jako komplexní směs, je organismus vystaven většinou působení více než jednoho reprezentanta této skupiny. Hlavním zdrojem nejistoty posouzení rizika expozice PAH je nekompletnost dat o toxicitě jejich směsí. V praxi se dnes často využívá obdobná strategie, která byla zavedena pro hodnocení toxicity směsi PCB. Vychází se ze zjednodušujícího předpokladu o podobnosti toxického účinku chemicky příbuzných látek jedné skupiny. Tento model faktoru ekvivalentní toxicity *TEF* kalkuluje s aditivním efektem daných komponent a s vyjádřením tohoto účinku jako ekvivalentního množství toxického benzo[a]pyrenu (referenční látky s dobře popsaným karcinogenním účinkem a mechanismem působení). Jednoduchý vztah pak umožní kalkulovat toxicitu různých směsí PAH jako tzv. ekvivalent toxicity TEQ:

$$TEQ = \sum W_{PAH,i} \cdot TEF_i$$

kde $W_{PAH,i}$ je obsah příslušného PAH a TEF_i je ekvivalentní faktor toxicity pro příslušný PAH.

Teoretické hodnocení toxicity PAH pomocí TEF je závislé na mnoha faktorech. Toxicita PAH může být ovlivněna konečným stavem působení PAH – *in vivo* nebo *in vitro*, dále aditivními efekty způsobenými možnými interakcemi mezi jednotlivými PAH ve směsi, kdy případná interakce může záviset na množství (koncentraci) PAH, ale i na době působení. Vzájemné interakce mezi PAH mohou být ovlivněny přítomností některé specifické sloučeniny a slabě karcinogenního nebo nekarcinogenního PAH (např. fluoranthenu a pyrenu), které mohou jak podporovat, tak inhibovat nebo mít kokarcinogenní efekt na toxicitu směsi PAH. Karcinogenní potenciál směsi, ve které jsou přítomny různé PAH nebo jejich různé množství, může být ovlivněn jejich biodostupností, metabolismem a kompeticí o vazebná místa. Na základě hodnocení toxicity směsi pomocí TEF je možné nadhodnotit výsledný TEQ, pokud jsou hodnocené PAH méně toxické než benzo[*a*]pyren nebo jsou přítomné inhibitory, nebo podhodnotit, pokud nastane opačný případ, tzn. hodnocené PAH mají vyšší toxický potenciál než benzo[*a*]pyren, směs obsahuje karcinogenní PAH, které nejsou kvantifikovány nebo dochází k synergistickým interakcím mezi jednotlivými PAH. Jak vyplývá z předchozího textu, hodnocení toxicity na základě údajů o jednotlivých PAH představuje pouze orientační hledisko, které slouží pouze pro orientační odhad toxického potenciálu směsi PAH. Za předpokladu znalosti těchto omezení pro hodnocení toxicity však může TEF poskytovat užitečné orientační kritérium pro posouzení toxicity komplexních směsí PAH. Z uvedených údajů vyplývá, že je realizace validačních studií, zabývajících se tímto tématem, nezbytnou nutností pro dosažení mezinárodní dohody jako v případě TEF pro PCDD/PCDFs.

V **Tab. VII** jsou uvedeny hodnoty TEF získané z některých studií, zabývajících se posuzováním toxicity jednotlivých PAH. Z PAH uvedených v tabulce jsou nejsilnějšími karcinogeny benzofluorantheny, benzo[*a*]pyren, benz[*a*]anthracen, dibenz[*a,h*]anthracen a indeno[1,2,3-*cd*]pyren. Aby došlo k projevu jejich latentního karcinogenního potenciálu, je však nutné PAH nejprve podrobit metabolické konverzi a aktivaci.

Tabulka VII Hodnoty TEF pro jednotlivé PAH

Sloučenina	Clement ^a	Chu a Chen ^{b,c}	Nisbet a LaGoy ^d
Benzo[<i>a</i>]pyren	1,0	1	1,0
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	1,11	0,69	5
Benz[<i>a</i>]anthracen	0,145	0,013	0,1
Benzo[<i>b</i>]fluoranthen	0,140	0,08	0,1
Benzo[<i>k</i>]fluoranthen	0,066	0,004	0,1
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	0,232	0,017	0,1
Anthracen	-	-	0,01
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	0,022	-	0,01
Chrysen	0,0044	0,001	0,01
Acenaphthen	-	-	0,001
Acenaphthylen	-	-	0,001
Fluoranthen	-	-	0,001
Fluoren	-	-	0,001
2-Methylnaphthalen	-	-	0,001
Naphthalen	-	-	0,001
Phenanthren	-	-	0,001
Pyren	0,081	-	0,001

- ^a Clement Associates: *Comparative potency approach for estimating the cancer risk associated with exposure to mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Interim Final Report, Prepared by ICF Clement Associates, Fairfax, VA for US Environmental Protection Agency, Contract #68-02-4403, 1990.
- ^b Chu M. M. L., Chen C. W.: Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons, In: *Proceedings of Symposium on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Workplace*, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, 1984.
- ^c Stejné hodnoty byly zjištěny US EPA kromě BEFL, pro který je TEF 0,01. EPA: *Errata to the ambient water quality criteria document for PAHs*, Environmental Criteria and Assessment Office, US EPA, Cincinnati, 1982.
- ^d Nisbet I. C. T., LaGoy P. K.: *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **16**, 290 (1992).

4 HODNOCENÍ ZÁTĚŽE AGRÁRNÍHO EKOSYSTÉMU VYBRANÝMI ORGANICKÝMI POLUTANTY

Cílem projektu "Hodnocení stavu životního prostředí: monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích" (financovaného grantem MR/14/95 Ministerstva životního prostředí ČR a koordinovaného Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze), který probíhal v letech 1995 – 2000, bylo "zmapování" imisní zátěže vybraných lokalit České republiky prioritními organickými polutanty - polycyklickými aromatickými uhlovodíky a perzistentními organochlorovými kontaminanty. Dále byla pozornost věnována vytipování vhodných biomarkerů pro posouzení zátěže ekosystému, a to nejen z hlediska výše nálezů PAH, ale i jejich zastoupení ve sledovaných maticích.

V letech 2001 - 2002 navázal na tento projekt další s názvem "Vliv chemického znečištění životního prostředí na kontaminaci a kvalitu biotických složek ekosystému", opět podpořený grantem MŽP ČR (340/1/01). Zmíněný projekt je orientován zejména na hledání nových, v ČR dosud nesledovaných environmentálních kontaminantů, analýzu trendů v zátěži terestrických a vodních ekosystémů vybranými perzistentními organickými látkami a toxickými kovy, sledování dlouhodobého působení kontaminovaného prostředí na biotu, vyhledávání nových způsobů vzorkování, navrhování metod pro komplexní hodnocení obsahu škodlivých látek z emisních zdrojů, stanovení transferu, expozice a synergistických efektů prioritních škodlivin.

Při výběru lokalit, ve kterých byly realizovány odběry vzorků (**Obr. 2**), bylo respektováno prioritní zaměření na sledování potravních řetězců člověka, a proto byly odběrové body soustředěny především na území s intenzivní zemědělskou produkcí. Bylo upřednostněno monitorování typických územních celků v různých částech ČR před vyhledáváním extrémních zátěží z lokálních zdrojů anebo naopak požadových hodnot v zemědělsky a průmyslově nevýznamných oblastech ČR. Důležitým kritériem pro výběr konkrétní lokality byla též dostupnost vzorkovaných materiálů s potřebnou bioindikační funkcí. V tzv. komplexně odebíraných lokalitách byly v letech 1995 – 2000, vedle rostlinných indikátorových matic, odebírány i vzorky živočišných bioindikátorů, a to jak pro posouzení zátěže terestrického (zajíc), tak i vodního ekosystému (ryby). Jednalo se lokality Pardubice, Praha – západ, Strakonice, Uherské Hradiště, Žďár nad Sázavou; od roku 1996 byla sledována i referenční lokalita Svatouch (okres Chrudim).

Pro posouzení zátěže životního prostředí ve **22 lokalitách České republiky** PAH byly vybrány:

- a) **zemědělské plodiny** (pšenice, olejniny, jablka, objemná krmiva), jako článek potravního řetězce člověka, jejichž kontaminace představuje reálné riziko (expozice dietou);
- b) tzv. **bioindikátorové matrice** (mech, jehličí a pyl), které je možné použít jako výhodné pasivní „vzorkovače“ k monitorování imisní zátěže terestrického ekosystému organickými polutanty.

Vzhledem k rozdílnému charakteru povrchu zmíněných rostlinných matic (členitost, obsah povrchových vosků, poměr povrchu vzhledem k celkové biomase) se liší tyto matrice rozsahem a charakterem sorpce organických kontaminantů a mají tudíž poněkud odlišnou (komplementární) vypovídací schopnost.

- c) mokrá depozice ("bulk", tj. vertikální složka mokrá spolu s částí suché, v dalším textu bude používáno pojmenování "**atmosférická depozice**").



Obr. 2 Dlouhodobě sledované lokality ČR, ve kterých byly realizovány odběry vzorků
 Benešov – BN, Brno-venkov – BO, Břeclav – BV, České Budějovice – CB, Děčín – DC, Jičín – JC, Jindřichův Hradec – JH, Karlovy Vary – KV, Mělník – ME, Most – MO, Olomouc – OL, Ostrava – OS, Plzeň-sever – PS, Pardubice – PU, Praha-východ – PY, Praha-západ – PZ, Strakonice – ST, Šumperk – SU, Uherské Hradiště – UH, Vsetín – VS, Znojmo – ZN, Žďár nad Sázavou – ZR

4.1 PERZISTENTNÍ ORGANOCHLOROVÉ KONTAMINANTY V BIOINDIKÁTORECH

V dalších kapitolách jsou uvedeny výsledky sledování obsahu vybraných perzistentních organochlorových sloučenin ve třech odlišných typech bioindikátorů - pylu, mechu a jehličí používaných pro posouzení zátěže terestrického ekosystému organickými kontaminanty.

4.1.1 Plástový pyl

Prezentované studie vychází z výsledků vyšetřování směsného plástového pylu odebíraného po dobu čtyř let (1996 – 2000) ve 22 lokalitách ČR (viz tab. B-4) a dále z údajů získaných analýzou vzorků odebraných v roce 2001 v 6ti tzv. komplexně odebíraných lokalitách České republiky (vybraných z původních 22).

K hlavním zdrojům pylu, potřebného pro následnou tvorbu plástového pylu, patří v našich zeměpisných šířkách asi jen 15 - 20 druhů rostlin, přičemž se většinou jedná o významné zemědělské plodiny. Do této skupiny se řadí především řepka, ovocné stromy, jetel, kukuřice a dále z divoce rostoucích rostlin smetanka (pampeliška). Největší nabídka pylu pro včely je u nás na jaře, kdy rostliny kvetou a včelstva vytvářejí velké zásoby pylu. Naopak málo pylu v přírodě je v období července a počátkem srpna, kdy většina rostlin vytváří semena a typicky podzimní druhy ještě nekvetou. K vlastní tvorbě plástového pylu dochází v úlu, kam včely nosí tzv. rousky (tj. pyl zachycený na zadních nohách včely) a

ukládají ho do prázdné nebo ne zcela zaplněné buňky v plástu. Poté jsou tyto rousky v buňce řádně stlačeny dělnicí, tak aby se odstranily vzduchové mezery. V takto uskladněném pylu probíhají velmi složité biochemické procesy, jejichž výsledkem je vznik plástového pylu s velkou trvanlivostí. Plástový pyl slouží včelám vedle medu jako hlavní zdroj potravy. K základním složkám plástového pylu patří kromě vody, celulózy, cukrů, sporopoleninu a bílkovin také lipidy. Ty představují průměrně 7 % z celkové hmotnosti nesusušeného rouskovaného pylu. Jedná se hlavně o polární lipidy (asi 30 %), mono-, di-, a triglyceridy, volné mastné kyseliny, steroly a uhlovodíky. S obsahem tuku souvisí biokumulace sledovaných látek (PCB a OCP) v této matrici, neboť zmíněné látky se obecně vyznačují nízkou rozpustností ve vodě a značnou afinitou k tukům s následnou vysokou perzistencí.

Za předpokladu, že aktivní dolet včel od úlu běžně činí zhruba 2,5 km, odebraný vzorek reprezentuje plochu zhruba 20 km². Je samozřejmé, že se analyzované vzorky pylu poněkud lišily podle zastoupení flóry v dané lokalitě, jak však potvrdily srovnávací studie s jednodruhovým pylem, schopnost zachycovat atmosférické kontaminanty se pro jednotlivé rostlinné druhy liší jen mírně. Obecně se mohou uplatnit různé faktory jako je anatomie květu, délka kvetení, ale i vlastní složení daného pylu. S ohledem na značnou rozlohu vzorkovaných lokalit, a tudíž značnou pestrost zastoupení flóry, není tento aspekt významný. Jak vyplynulo z porovnání s údaji o znečištění atmosféry získanými velkoobjemovými odběry, obsahy nalezených kontaminantů v pylu jsou podmíněny především úrovní imisní zátěže.

Sledovanými kontaminanty byly perzistentní organochlorové sloučeniny, konkrétně indikátorové kongenery PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 a vybrané organochlorové OCP a příbuzné kontaminanty: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, HCB, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, *o,p'*-DDE a *o,p'*-DDD. Mezi další sledované environmentální polutanty v této matrici patřily i polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) (viz kapitola 4.2).

Souhrnná data (agregovaná pro ČR) pro výše uvedené organochlorové škodliviny v průběhu celého období monitoringu (1996-2000) jsou prezentována v **Tab. VIII** až **XI**. Z uvedených hodnot vyplývá, že ve sledovaném období nebyly mezi průměrnými obsahy sumy indikátorových PCB zjištěny statisticky významné rozdíly. Při pohledu na **Tab. IX** je zřejmé, že mediány obsahů sumy indikátorových PCB jsou vždy nižší než průměrné hodnoty, což indikuje logaritmicko-normální rozdělení souboru dat, které je typické pro stopové obsahy kontaminantů (viz též **Tab. X**). Vlastní rozpětí souboru je nicméně relativně úzké. Také v případě průměrných obsahů jednotlivých OCP (**Tab. X**) lze průběhu monitoringu pozorovat poměrně vyrovnaný stav. Diskutovaná fakta jsou graficky prezentována na **Obr. 3** a **4**.

Tabulka VIII Průměrné obsahy indikátorových PCB v pylu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ pův. hm.) v letech 1996 - 2000 (n = 22)

Rok	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	SUMA
1996	0,34	0,26	0,20	0,10	0,13	0,27	0,21	1,51
1997	0,05	0,09	0,11	0,07	0,33	0,29	0,25	1,19
1998	0,18	0,22	0,14	0,14	0,28	0,22	0,20	1,38
1999	0,12	0,05	0,17	0,03	0,19	0,34	0,28	1,19
2000	0,20	0,15	0,16	0,11	0,33	0,25	0,21	1,41
RSD (%)	60,5	56,7	21,5	46,5	35,3	16,4	14,7	

Tabulka IX Mediány obsahů indikátorových kongenerů PCB v pylu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ pův. hm.) v letech 1996-2000

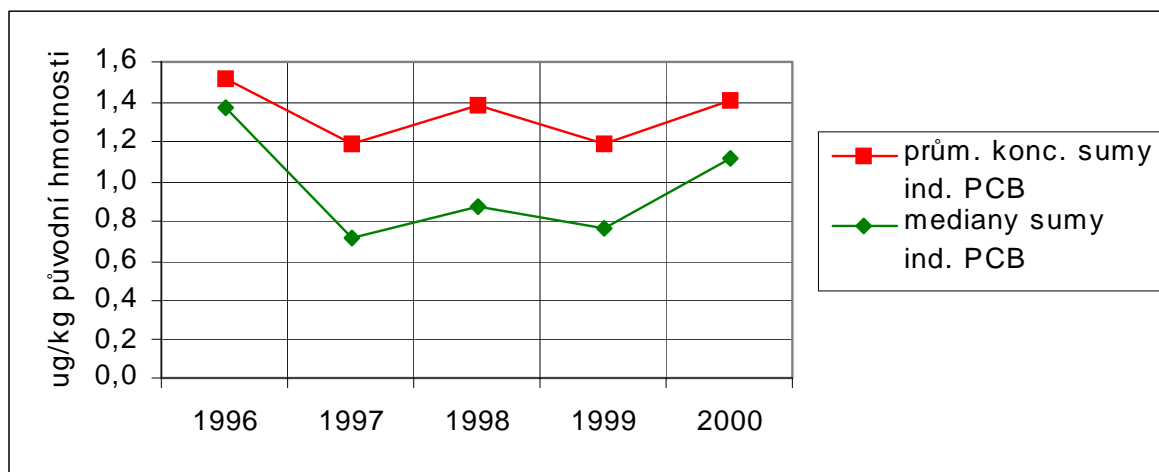
Rok	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	SUMA
1996	0,36	0,24	0,15	0,10	0,10	0,23	0,19	1,37
1997	0,03	0,07	0,07	0,04	0,19	0,17	0,14	0,70
1998	0,11	0,16	0,10	0,10	0,18	0,12	0,10	0,87
1999	0,14	0,10	0,16	0,10	0,10	0,27	0,19	0,76
2000	0,19	0,15	0,14	0,07	0,21	0,22	0,14	1,12

Tabulka X Průměrné obsahy OCP v pylu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ pův. hm.) v letech 1996-2000

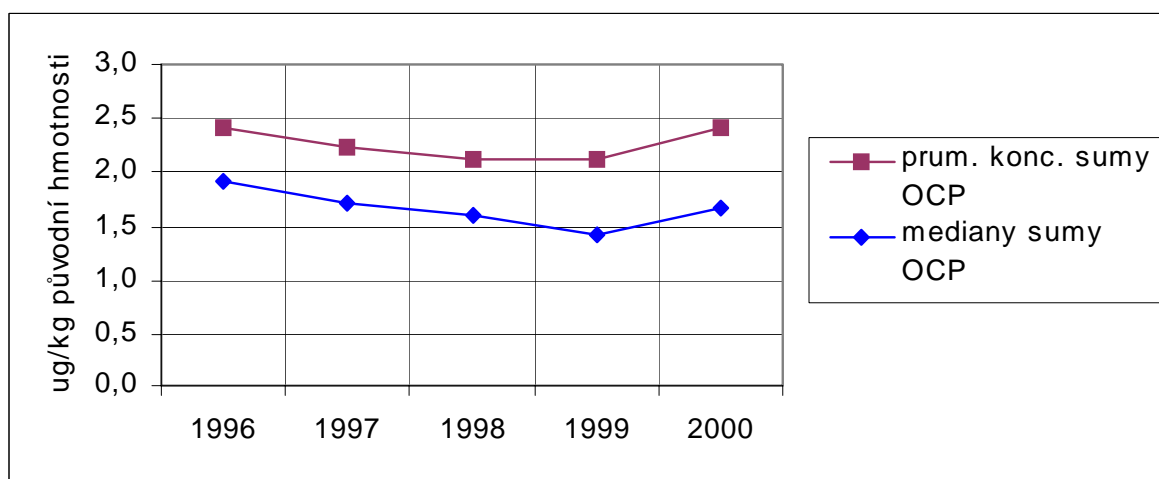
Rok	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCB	Σ DDE	Σ DDD	Σ DDT
1996	0,16	0,02	0,73	0,67	0,35	0,08	0,41
1997	0,13	0,11	0,49	0,49	0,44	0,12	0,46
1998	0,41	0,19	0,47	0,56	0,17	0,08	0,24
1999	0,09	0,17	0,41	0,66	0,26	0,08	0,46
2000	0,13	0,28	0,52	0,60	0,33	0,15	0,40
RSD (%)	70,0	62,7	23,3	12,5	32,7	31,3	22,0

Tabulka XI Mediány obsahů OCP v pylu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ pův. hm.) v letech 1996-2000

Rok	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCB	Σ DDE	Σ DDD	Σ DDT
1996	0,16	0,10	0,62	0,45	0,28	0,07	0,35
1997	0,11	0,08	0,47	0,29	0,35	0,10	0,33
1998	0,40	0,08	0,47	0,45	0,08	0,10	0,12
1999	0,07	0,15	0,40	0,66	0,03	0,10	0,26
2000	0,11	0,20	0,38	0,35	0,21	0,13	0,29



Obr. 3 Průměrné obsahy a mediány obsahů sumy indikátorových kongenerů PCB v plástovém pylu v letech 1996-2000

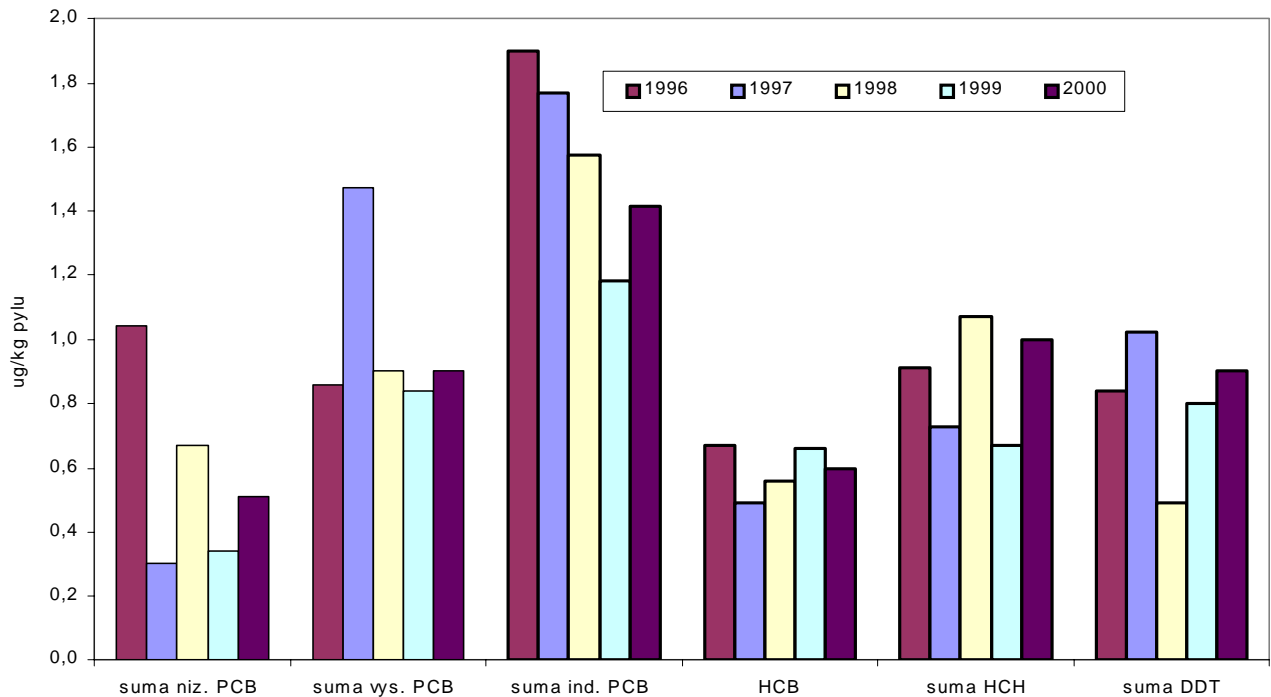


Obr. 4 Průměrné obsahy a mediány obsahů sumy OCP v plástovém pylu v letech 1996-2000

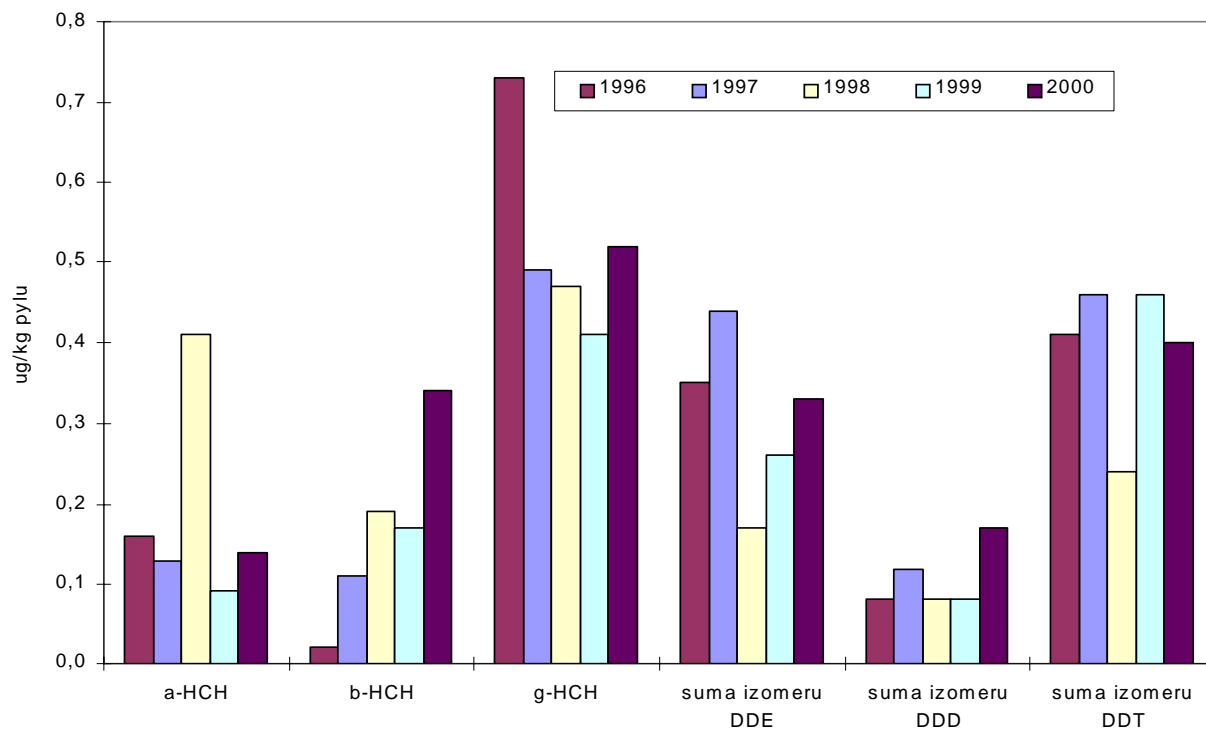
Celkovou zátěž pylu sledovanými skupinami kontaminantů, vyjádřenou jako průměry ze všech odběrových míst reprezentujících zemědělské oblasti v ČR, v jednotlivých letech monitoringu znázorňuje **Obr. 5**. Indikátorové kongenery PCB jsou v tomto grafu navíc rozděleny na nízkochlorované kongenery (č. 28, 52) a vysokochlorované kongenery (č. 101, 118, 138, 153, a 180). Jak pro nízkochlorované (těkavější), tak pro vysokochlorované kongenery PCB nebyl v průběhu celého období monitoringu zjištěn zřetelný časový trend. Obdobně u HCB nedošlo během celého monitoringu k výrazné změně obsahu. Pro sumy izomerů HCH a DDT je možno pozorovat nevýznamné kolísání celkových hladin obsahů.

Obr. 6 přináší detailnější ilustraci nalézaných obsahů jednotlivých izomerů HCH (α -, β - a γ). Z tohoto grafu je patrné, že největší zastoupení v celkové kontaminaci HCH měl γ -izomer (lindan), který je dosud používán jako fungicid. Jeho obsahy se v průběhu let postupně snižovaly, výjimkou však byl závěrečný rok monitoringu, ve kterém byl zaznamenán mírný vzestup. Klesající trend obsahů je možno pozorovat i u izomeru α -HCH, zde však byl výjimkou rok 1998, kdy došlo ke zvýšení obsahu až na dvojnásobek ($0,41 \mu\text{g kg}^{-1}$ pův. hm.) proti ostatním rokům. V případě izomeru β -HCH se hladiny obsahu od roku 1996 do roku 2000 postupně zvyšovaly. V uvedeném grafu je suma DDT rozdělena na DDT a jeho degradační produkty, resp. metabolity DDE a DDD. Z grafu vyplývá, že největší zastoupení v

sumě DDT měl DDT a DDE, přičemž jde především o izomery *p,p'*-DDE a *p,p'*-DDT. Časový trend pro sumu DDE a DDT není průkazný vzhledem k malému počtu bodů v časové řadě. U sumy DDD se v průběhu monitoringu nejednalo o nijak výrazné změny obsahu.



Obr. 5 Průměrné hodnoty obsahu jednotlivých kategorií perzistentních organochlorových kontaminantů v plástovém pylu odebíraném v letech 1996-2000 v síti 22 lokalit ČR



Obr. 6 Průměrné hodnoty obsahu jednotlivých izomerů HCH a DDT v plástovém pylu odebíraném v období 1996-2000 v síti 22 lokalit ČR

Průměrné obsahy indikátorových kongenerů PCB (suma kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) v pylu, zaznamenané ve vzorkovaných lokalitách v jednotlivých letech monitoringu, zobrazuje **Obr. 7**. Průměrné hodnoty obsahů a jejich mediány (s příslušnými 10 % a 90 % kvantily) pro celé období jsou uvedeny na **Obr. 8**, resp **9**. Je zřejmé, že ve většině lokalit se hodnoty sumy PCB pohybovaly mezi $0,30 \mu\text{g kg}^{-1}$ (10 % kvantil) a $0,90 \mu\text{g kg}^{-1}$ pylu (90 % kvantil), přičemž v žádné z lokalit nebylo možné pozorovat jednoznačný časový trend. Co do rozsahu kontaminace byly statisticky významně vyšší hladiny PCB v pylu zjišťovány po celé období monitoringu v lokalitě Jindřichův Hradec (JH). Hodnota nálezu v roce 2000 byla o řád vyšší ($12,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ pylu) než průměrné obsahy této skupiny kontaminantů v ostatních lokalitách. Zdá se, že zatímco imisní zátěž terestrického ekosystému PCB, indikovaná kontaminací pylu, je v prostoru ČR dána dálkovým přenosem a v jednotlivých lokalitách reflektuje místní klimatické podmínky, v lokalitě (JH) existuje lokální zdroj emisí, významně navyšující nálezy PCB.

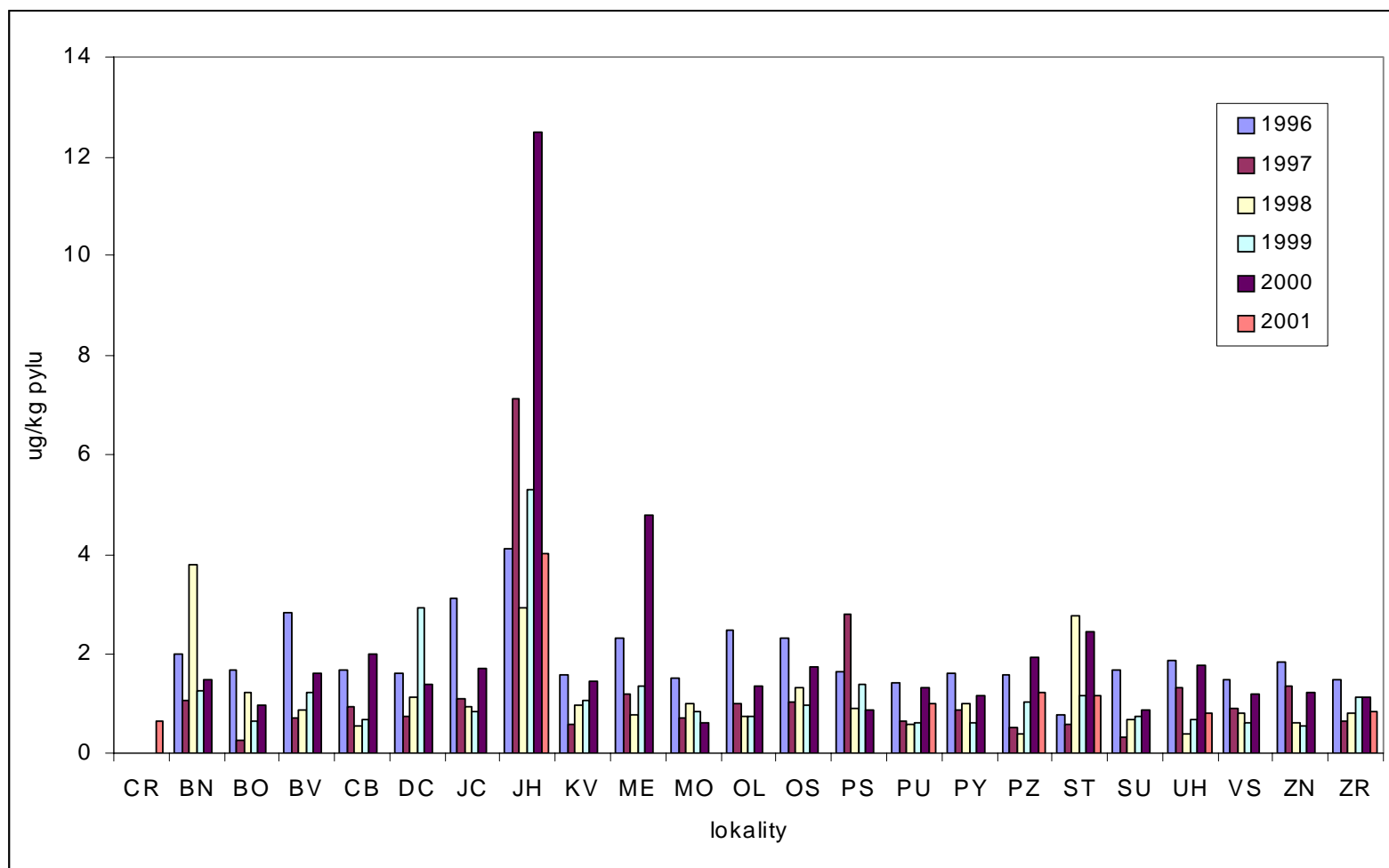
Průměrné obsahy α -HCH, β -HCH a γ -HCH v plástovém pylu, odebraném v jednotlivých lokalitách v letech 1996-2000, je uveden na **Obr. 10**. Nejvyšší obsahy izomeru α -HCH byly zaznamenány roce 1998 a to téměř ve všech lokalitách (např. Benešov - $0,98 \mu\text{g kg}^{-1}$ pylu, Jindřichův Hradec - $0,73 \mu\text{g kg}^{-1}$ pylu). Mezi lokality, u kterých byly v průběhu celého monitoringu zaznamenány nízké obsahy tohoto izomeru s občasnými malými výkyvy, patřily především Děčín, Jičín, Mělník, Ostrava a Břeclav, tedy severní Čechy a Morava. Průměrné obsahy ve všech těchto lokalitách byly okolo $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ pylu. Naopak oblastmi nejvíce zatíženými tímto izomerem byly jižní, východní a západní Čechy. U izomeru β -HCH

můžeme pozorovat mírné zvyšování obsahů téměř ve všech lokalitách v průběhu celého období monitoringu. K největšímu zvýšení došlo především v roce 2000 a to zejména v lokalitách Strakonice, Jindřichův Hradec, Jičín a Uherské Hradiště. Tímto izomerem byly během celého monitoringu nejvíce zatíženy jižní Čechy a jižní Morava.

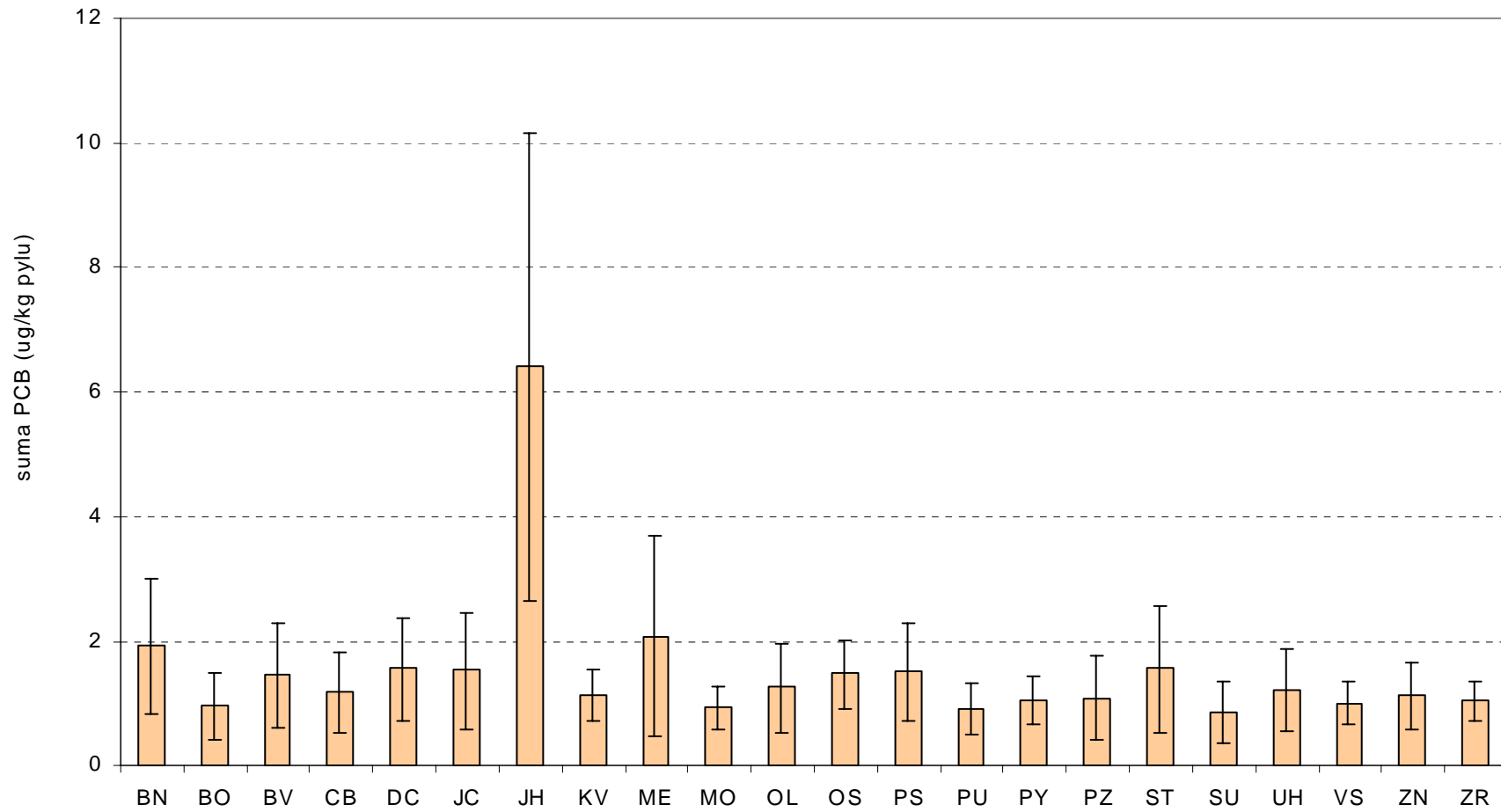
Posledním sledovaným izomerem HCH byl γ -HCH. Obsah této v praxi cíleně používané látky byly ve všech případech významně vyšší než pro předchozí dva. Hladiny obsahů měly spíše snižující se charakter. Tento trend je nejprokazatelnější v oblastech Praha-západ, Plzeň-sever, Pardubice a Žďár nad Sázavou. V ostatních oblastech ČR obsahy γ -HCH spíše kolísaly.

Průměrné obsahy HCB jsou zobrazeny na **Obr. 11**. Byly ve většině lokalit malé (okolo $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ pylu) a jen v ojedinělých případech došlo ke zvýšení. Příkladem může být Jindřichův Hradec, JV (r. 1998), Mělník, ME (r. 1996, 1997), Olomouc, OL (r. 1996), Ostrava, OS (r. 1999). Toto zvýšení mohlo být způsobeno přechodným působením emisního zdroje (např. požáru) v dané lokalitě v době před odběrem pylu.

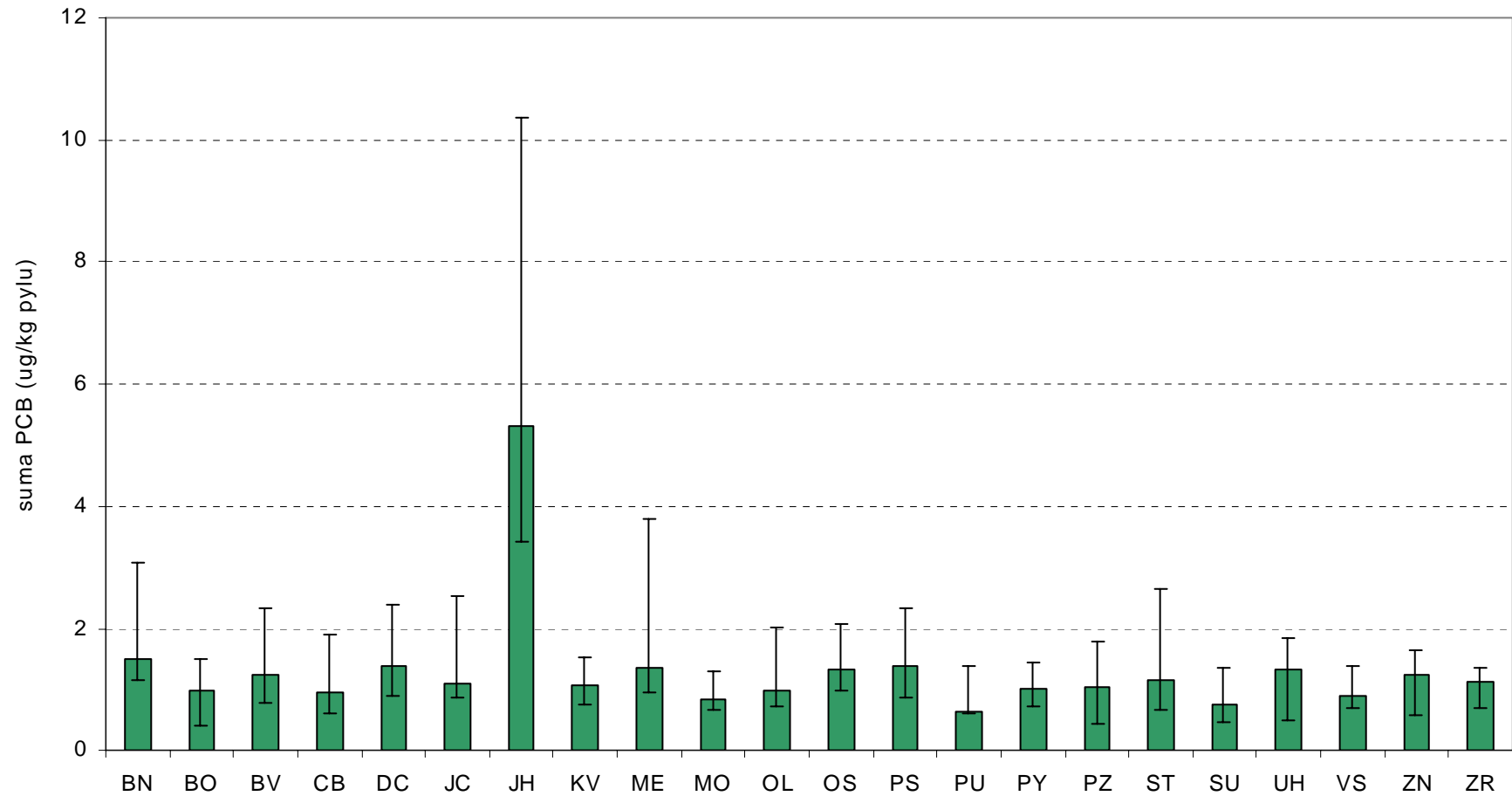
Průběh průměrných obsahů sumy DDT, zahrnující DDE, DDD a DDT, v jednotlivých lokalitách v letech 1996-2000 je znázorněn na **Obr. 12**. Jak už bylo výše uvedeno, největší příspěvky k celkovému obsahu má obvykle p,p' -DDE a p,p' -DDT. Z tohoto grafu vyplývá, že obsahy sumy DDT měly ve všech lokalitách kolísavý charakter a oblastmi s největšími hladinami těchto polutantů byly jižní Čechy a jižní Morava.



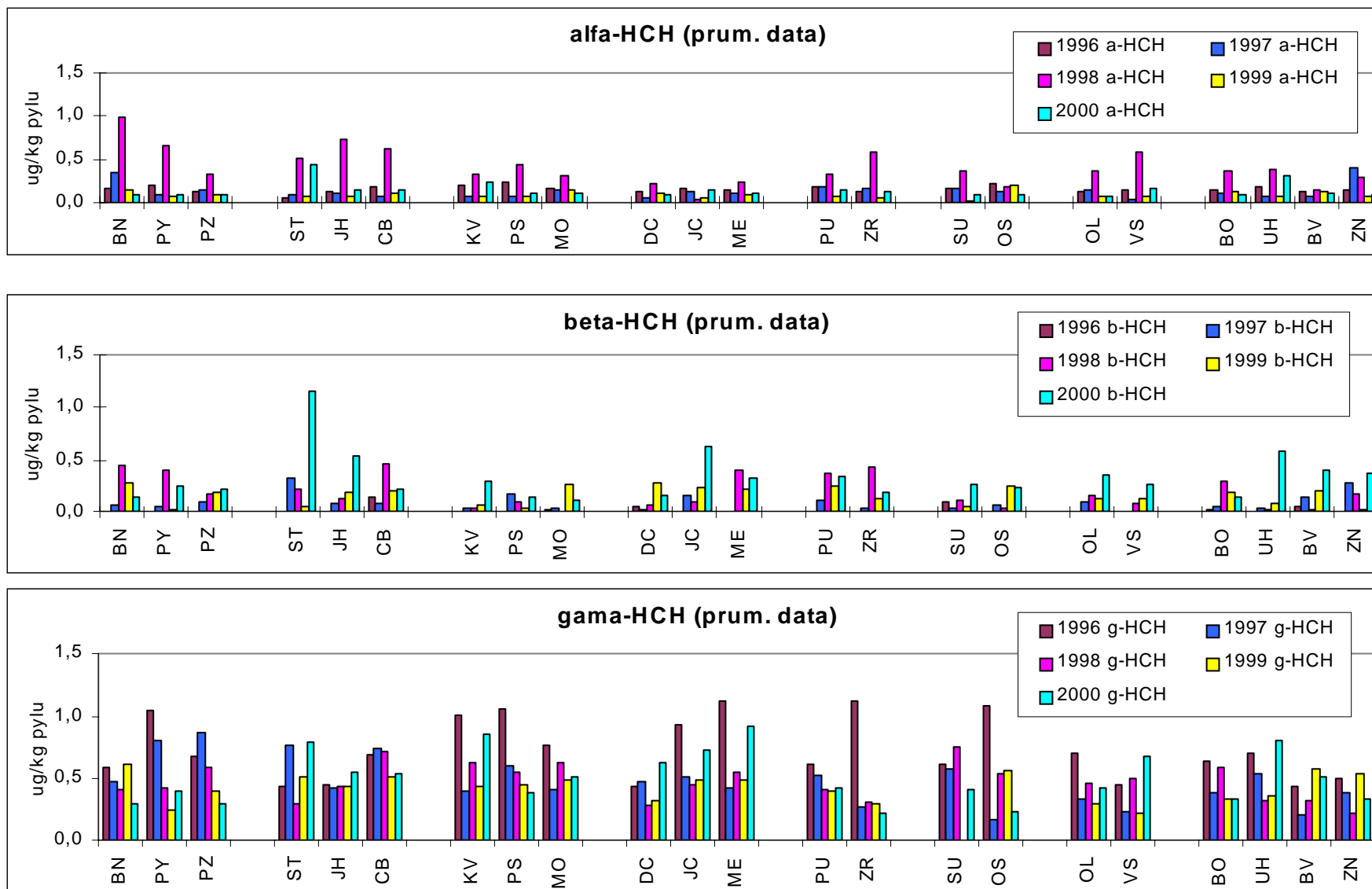
Obr. 7 Průměrné obsahy sumy indikátorových kongenerů PCB v plástovém pylu ze vzorkovaných lokalit v letech 1996-2001



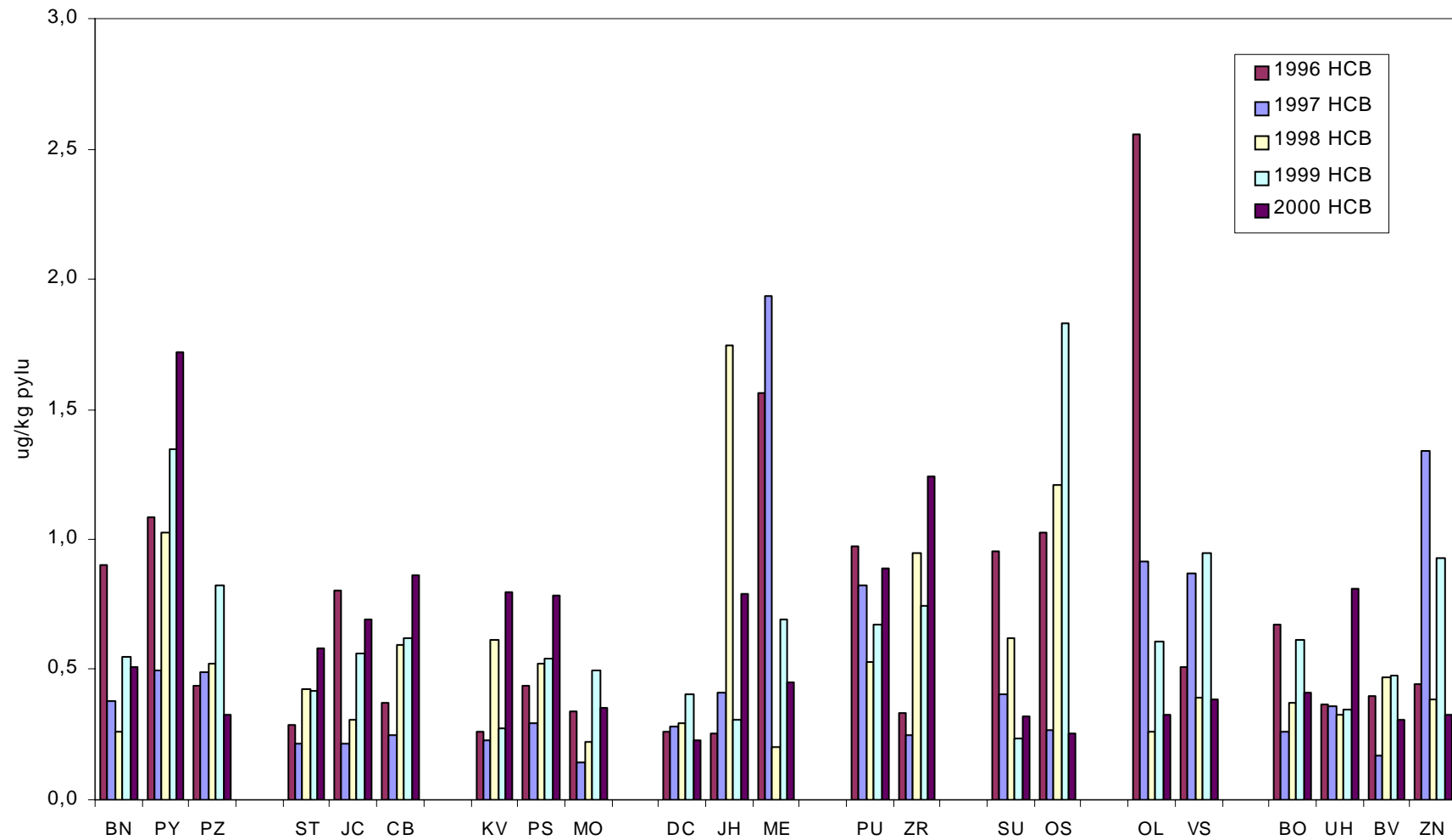
Obr. 8 Průměrné obsahy sumy indikátorových kongenerů PCB v plástovém pylu ze vzorkovaných lokalit v letech 1996-2000



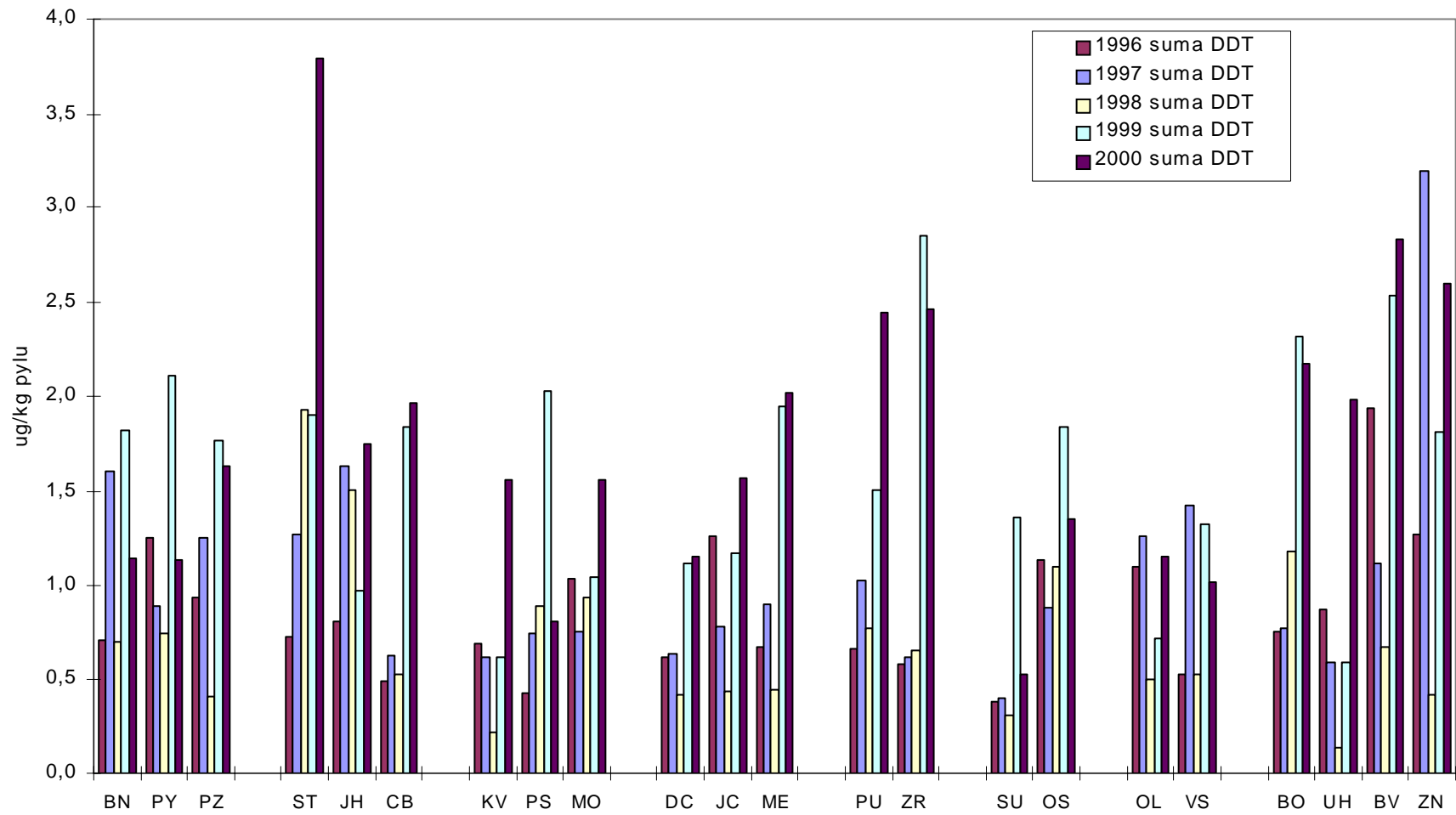
Obr. 9 Mediány obsahů sumy indikátorových kongenerů PCB v plástovém pylu ze vzorkovaných lokalit v letech 1996-2000. Úsečka vymezuje 10% a 90% kvantil.



Obř. 10 Průměrné obsahy jednotlivých izomerů HCH v plástovém pylu ze vzorkovaných lokalit v letech 1996-2000



Obr. 11 Průměrné obsahy HCB v plástovém pylu ze vzorkovaných lokalit v letech 1996-2000

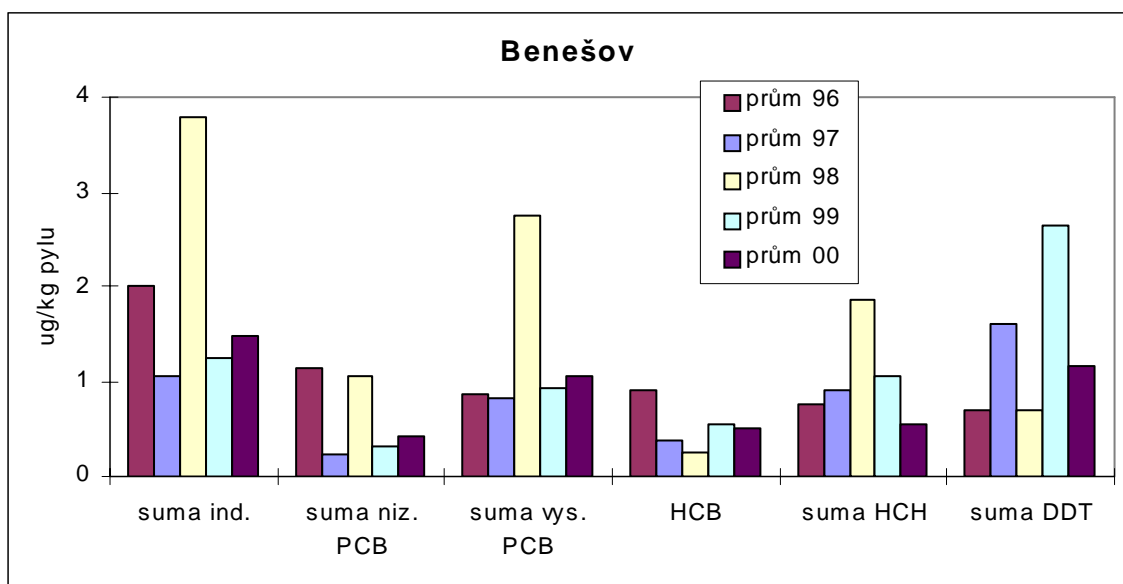
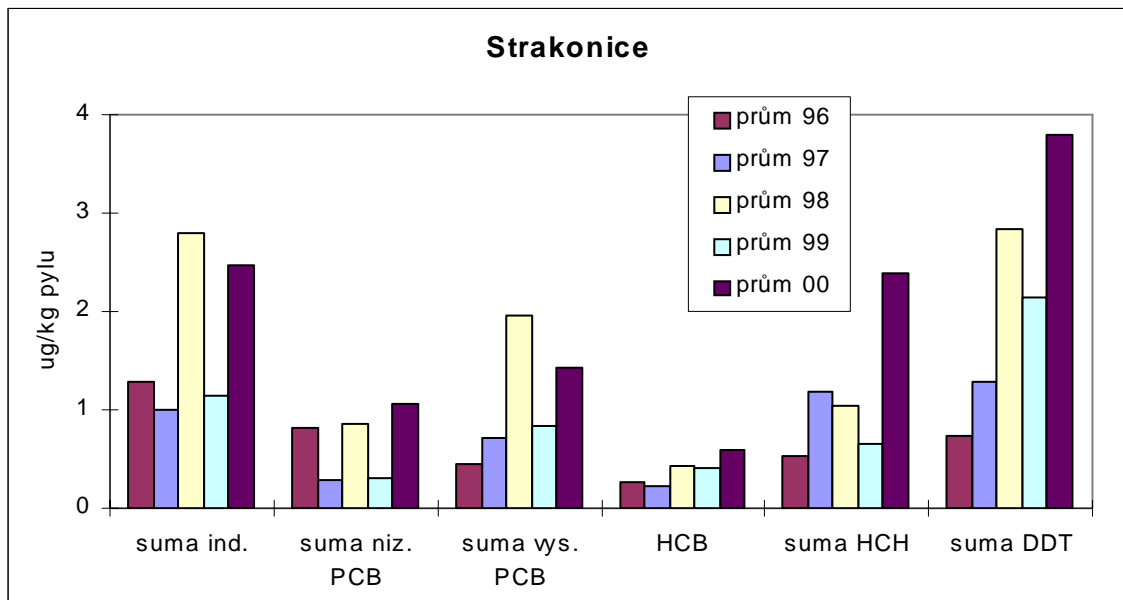
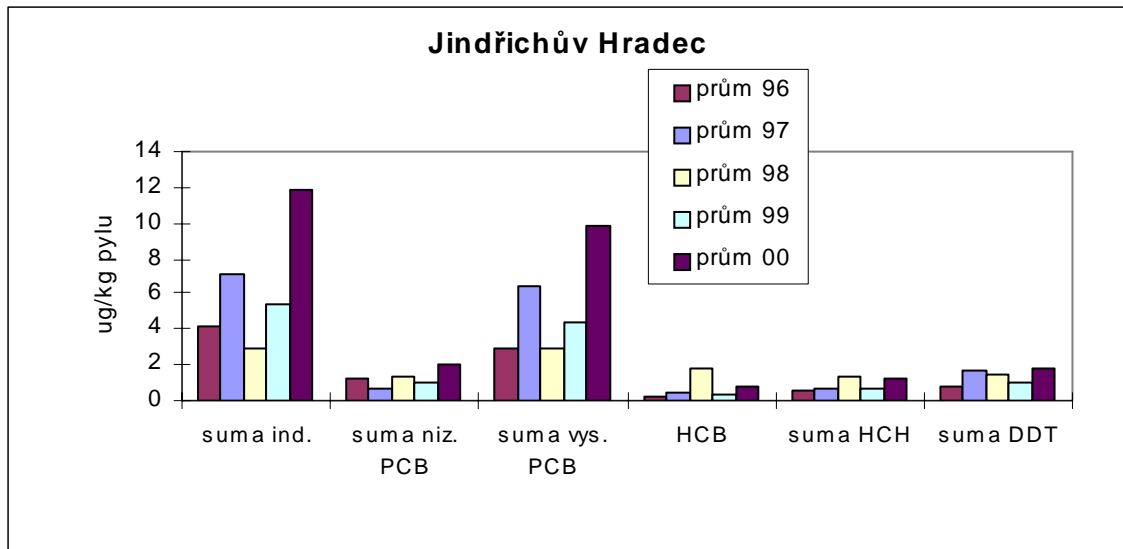


Obr. 12 Průměrné obsahy DDT (suma izomerů) v plástovém pylu ze vzorkovaných lokalit v letech 1996-2000

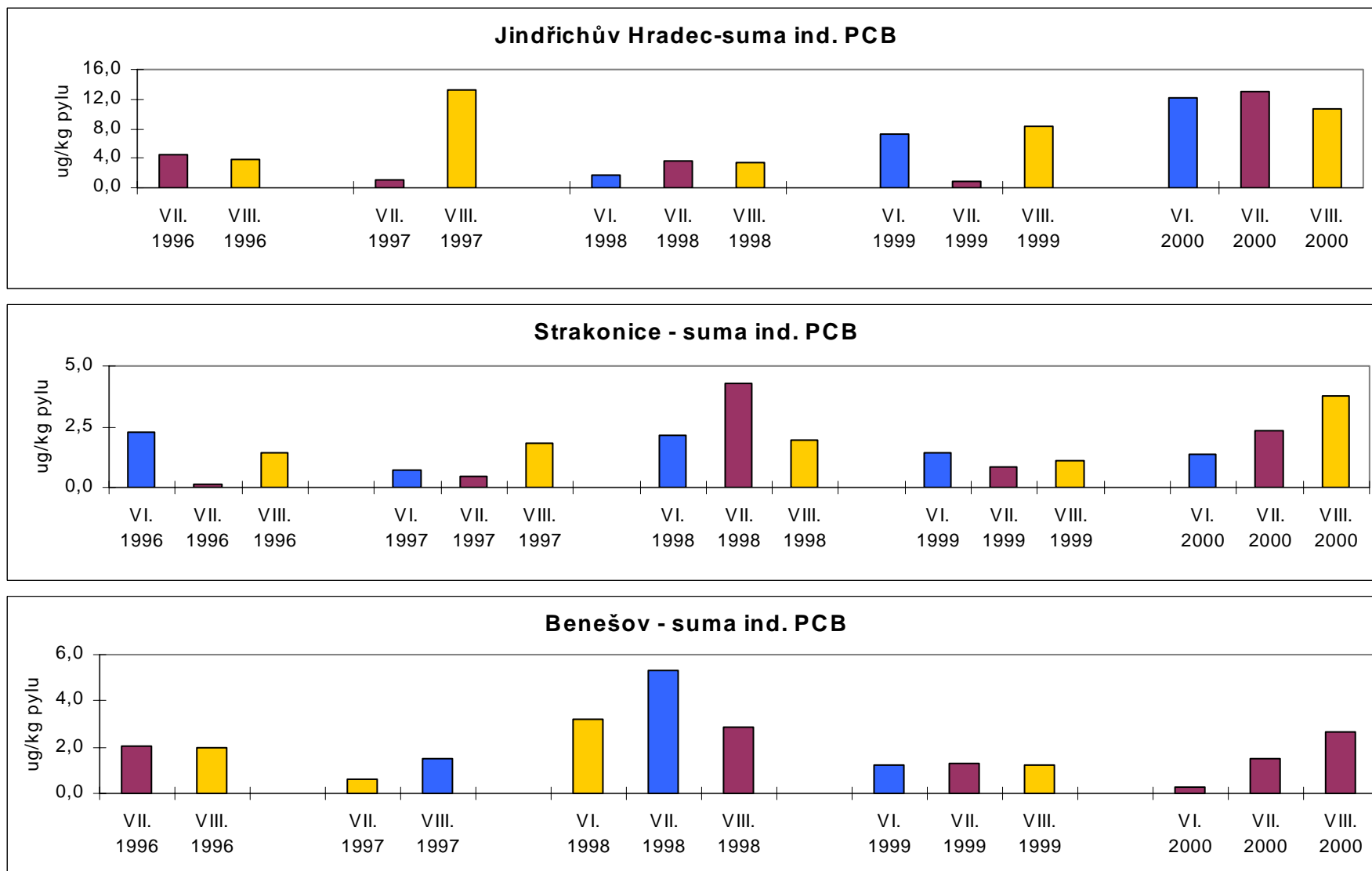
Z hlediska zvýšené míry kontaminace sledovanými polutanty v průběhu všech monitorovacích let, byly z celkového počtu 22 odběrových míst v ČR vybrány pro detailnější prezentaci tři lokality: Jindřichův Hradec (JH), Strakonice (ST) a Benešov (BN) a tři lokality s průměrnou kontaminací: Olomouc (OL), Vsetín (VS) a Žďár nad Sázavou (ZR). Změny obsahu jednotlivých kategorií kontaminantů uvádí **Obr. 13**. V JH byly zcela dominantním kontaminantem indikátorové kongenery PCB, především výšechlorované. Ke zvýšení jejich obsahu došlo hlavně v roce 2000. Obsahy ostatních kontaminantů se v jednotlivých letech příliš neměnily. V lokalitě ST bylo spektrum kontaminantů odlišné, větší relativní zastoupení připadalo na sumu DDT a obsah těchto škodlivin postupně mírně vzrůstal. V lokalitě BN byl oproti lokalitě ST větší příspěvek PCB, naopak obsah DDT byl menší. Nálezy sumy indikátorových PCB pro všechny tyto tři lokality, odpovídající určitému měsíci odběru v jednotlivých letech, jsou znázorněny na **Obr. 14**. Je zřejmé, že nálezy v jednotlivých měsících kolísají, charakter časových trendů se v jednotlivých letech mění. Determinujícím faktorem jsou zřejmě aktuální klimatické podmínky.

Na **Obr. 15** a **16** jsou prezentována obdobná data pro lokality s nižší úrovní zátěže. Uvedená data nedovolují generalizaci existujících vztahů.

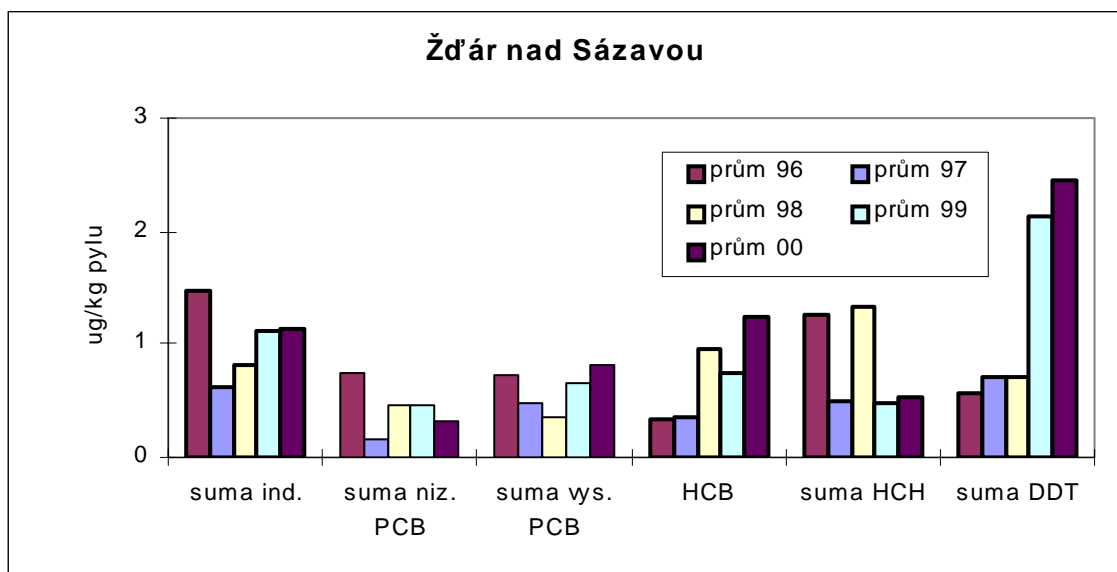
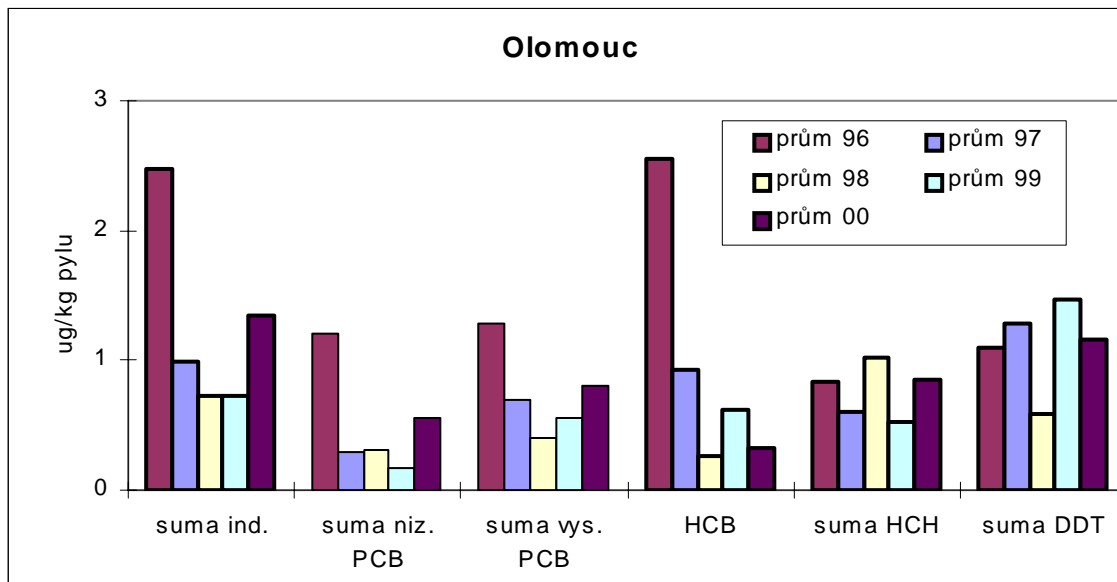
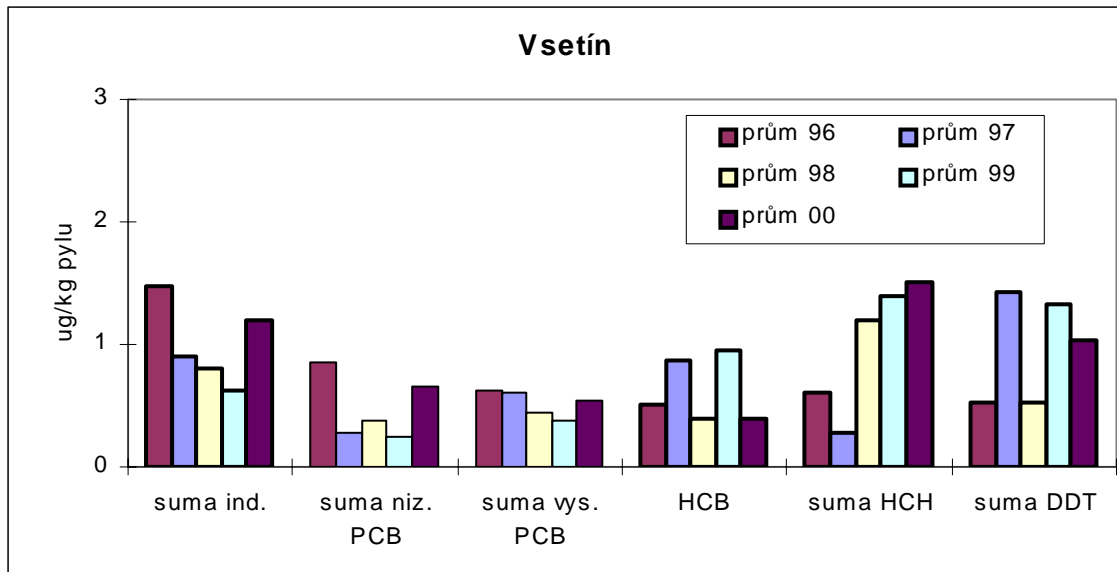
Závěrem lze říci, že plástový pyl u kterého se nepředpokládá biotransformace výše uvedených polutantů, je vhodný pro sledování kontaminace lokality o ploše ca 70 km². Vzhledem k tomu, že během letních měsíců, kdy se odběr provádí, dochází neustále k tvorbě nového pylu, může tato matrice zachytit akutní kontaminaci dané lokality organochlorovými kontaminanty. Vzhledem k vysoké perzistenci těchto látek v prostředí, k jejich bioakumulaci v rámci potravního řetězce na jehož konci stojí i člověk, a také k toxickým účinkům je třeba množství těchto polutantů v životním prostředí neustále monitorovat, a to s využitím různých dostupných forem bioindikátorů.



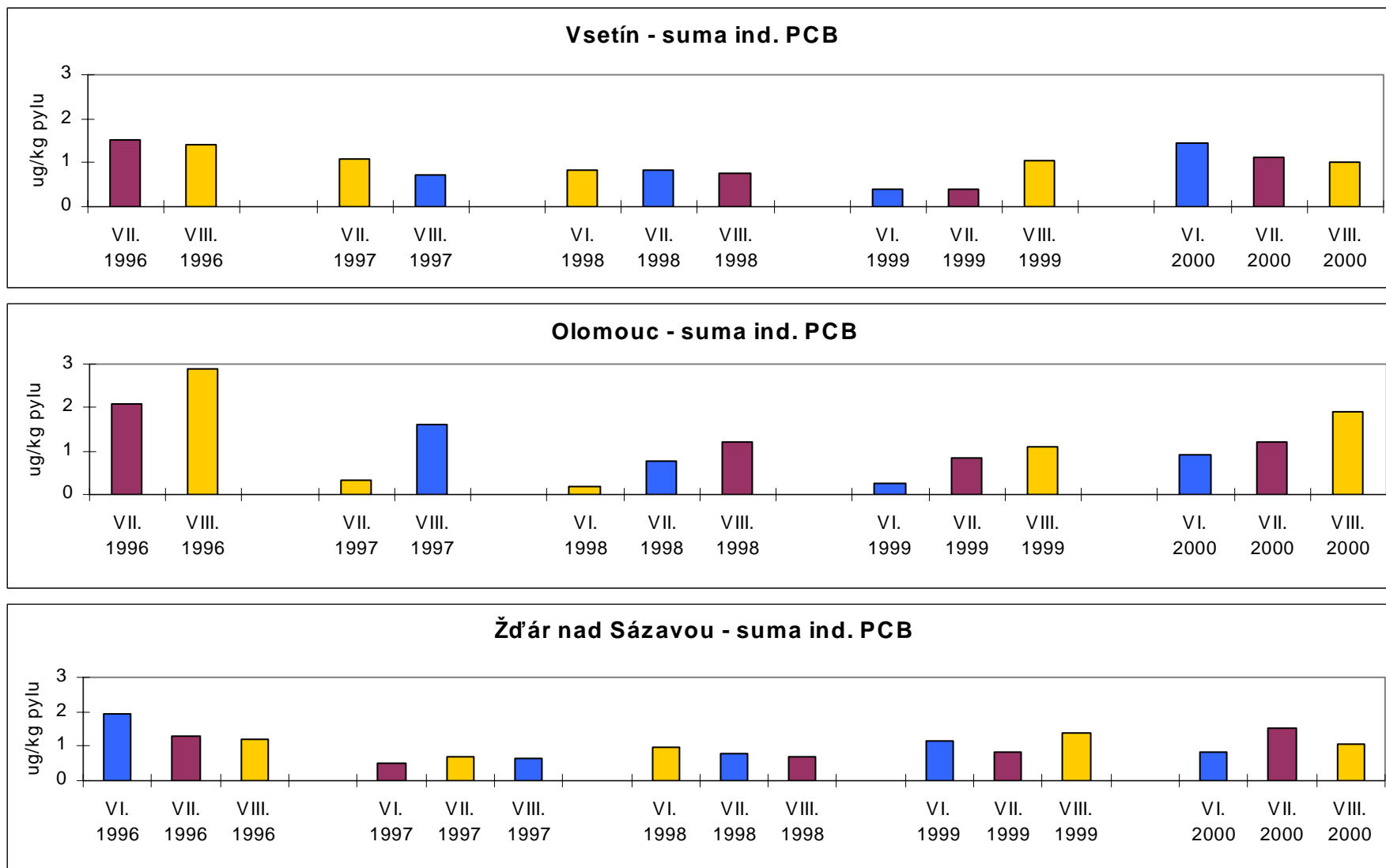
Obr. 13 Průměrné obsahy perzistentních organochlorových kontaminantů v plástovém pylu ze vzorkovacích lokalit se zvýšenou zátěží v letech 1996-2000



Obr. 14 Průměrné obsahy sumy indikátorových kongenerů PCB v plástovém pylu ze vzorkovacích lokalit se zvýšenou zátěží pro jednotlivé odběry



Obr. 15 Průměrné obsahy perzistentních organochlorových kontaminantů v plástovém pyly ze vzorkovacích lokalit s relativně nízkou zátěží v letech 1996-2000



Obr. 16 Průměrné obsahy sumy indikátorových kongenerů PCB v plástové pylu ze vzorkovacích lokalit s relativně nízkou zátěží pro jednotlivé odběr

4.1.2 Mech a jehličí

„Stále zelené“ bioindikátory stavu biosféry, mechorosty a jehličí, se staly v 80. letech dvacátého století předmětem podrobných studií, zaměřených především na sledování rozsahu akumulace toxických kovů ve vztahu k zátěži životního prostředí.

Biomasa tvořící mechorosty se chová jako účinný iontoměnič s vysokou kationickou výměnnou kapacitou buněčných stěn. Vytváří tak dobrý předpoklad jejich využití pro sledování kontaminace ekosystému. Vedle anorganických látek, především kovů, umožňují mechorosty díky svým specifickým vlastnostem indikovat zátěž životního prostředí i některými organickými polutanty. Tato skutečnost z těchto nižších rostlin činí systémy, jejichž chemická analýza poskytuje data o velké vypovídací hodnotě. Typickými znaky odlišujícími mechorosty od vyšších rostlin jsou chybějící ochranná lipofilní vrstva, velký měrný povrch v poměru k hmotnosti a vyrovnaná rychlost růstu v různých podmínkách. Informací o vlivu znečištění ovzduší na fyziologii a růst mechů je však velmi málo. U mechorostů dochází především k sorpci organických polutantů s vysokým rozdělovacím koeficientem K_{ow} , jako jsou PAH, některé látky skupiny DDT a některé výšechlorované kongenery PCB. U těchto analytů se dosahuje podobných hodnot indexů akumulace jako u anorganických polutantů (např. toxických kovů). Naopak, u isomerů HCH je účinnost záchytu nižší. Studie realizované ve Skandinávii v 80. letech podnítily řadu experimentů zaměřených na využití mechorostů k definování stavu biosféry i v dalších evropských zemích (SRN, Itálie).

Funkce jehličí jako bioindikátoru kontaminace atmosféry je poněkud odlišná, což souvisí především s charakterem jeho povrchu. Relativně silná vrstva epikutikulárního vosku jehličnatých porostů slouží jako zakotvená extrakční fáze, v níž jsou shromažďována stopová množství organických polutantů přítomných jak v parní fázi, tak i sorbovaných na částice aerosolu. Indikace imisní zátěže je poměrně rychlá, matrice umožňuje za příznivých podmínek prakticky celoroční sledování.

S přihlédnutím k výše uvedeným aspektům se sledování chemické kontaminace mechu a jehličí stalo předmětem samostatné studie. V průběhu let 1995-2000 byly v lokalitách Pardubice/Býšť (PU), Praha–západ/Jíloviště (PZ), Strakonice/Řepice (ST), Uherské Hradiště/Proštípená (UH) a Žďár nad Sázavou/Velká Losenice (ZR) čtyřikrát ročně odebrány vzorky jehličí smrku obecného (*Picea abies*) a mechorostů (*Hylocomium splendens* nebo *Pleurozium schreberi*), které byly vyšetřeny na obsah řady polutantů (kromě níže diskutovaných organochlorových sloučenin byly sledovány též PAH a těžké kovy). V roce 1999 byl rozšířen počet vzorkovaných míst o lokalitu Chrudim/Svratouch (CR). Důvodem pro toto rozšíření byla dostupnost hydrometeorologických údajů v blízkosti odběrového místa, a tudíž možnost komplexnější interpretace naměřených dat. Pro sledování kontaminace mechů a jehličí byly v každé lokalitě na ploše 50 m × 50 m odebrány vzorky minimálně ze 6ti odběrových míst. Data získaná v průběhu let 1995 - 2000 představují celkem asi 8 500 položek databáze a nelze je samozřejmě všechny na tomto místě podrobně diskutovat. V následujícím textu jsou proto prezentovány jen vybrané souhrnné výsledky a komentáře k nim.

Indikátorové kongenery PCB

Jak je patrné z **Obr. 17** a **18**, které shrnují výsledky monitoringu obsahu indikátorových PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 v jednotlivých sledovaných lokalitách v letech 1995 – 2001 (ze čtyř odběrů v rámci jednoho roku), hodnoty nálezů v mechu byly celkově vyšší než v jehličí, nicméně v obou případech se po přepočtu na sušinu pohybovaly v jednotkách $\mu\text{g kg}^{-1}$. Při porovnání meziročních nálezů PCB v mechu nejsou patrné výrazné trendy. Nejvyšší nálezy sledovaných polutantů (např. ind. kongenerů PCB a HCH) v mechu byly ve všech lokalitách s výjimkou UH zjištěny v roce 1996. Také u jehličí byly v tomto roce nalezeny relativně vysoké hladiny těchto látek; nejvyšší byly zjištěny v lokalitách Praha-západ a Uherské Hradiště. Poměr zastoupení těžkavějších nížechlorovaných PCB (č. 28, 52) ku výšechlorovaným kongenerům PCB (č. 101, 118, 138, 153, 180) pro jednotlivé lokality (**Obr. 19** a **20**) byl víceméně srovnatelný u obou bioindikátorů, mechu i jehličí. Ve většině lokalit ve sledovaných letech převládal obsah druhé skupiny kongenerů. V roce 1998 však byl pro jehličí tento poměr ve čtyřech lokalitách z pěti opačný, patrně díky odlišným klimatickým podmínkám v době odběru vzorků.

Na **Obr. 21** a **22** je zhodnocena kontaminace jednotlivých lokalit indikátorovými kongenery PCB (sumou) pro sledované bioindikátory z pohledu dlouholetého vývoje. Zatímco v některých komplexních lokalitách (PU, PZ a ST) se v případě mechorostů hladina indikátorových PCB drží v průběhu několika let na stejné úrovni, u dalších sledovaných lokalit je patrný jistý nárůst popř. kolísání hladin indikátorových PCB (UH, ZR, CR). Tento vývoj však není stejný u bioindikátoru jehličí (**Obr. 22**), pro nějž se hladina indikátorových PCB pohybuje dlouhodobě na nízké úrovni, což svědčí o již v úvodu zmiňovaném rozdílném způsobu zachytu sledovaných kontaminantů rostlinnými bioindikátory.

Z porovnání **Obr. 17** až **20** je zřejmé, že vypovídací hodnota diskutovaných bioindikátorů není zcela identická, což samozřejmě souvisí s odlišnou morfologií jejich povrchů, jež podmiňuje zachyt polutantů. Nálezy v jehličí indikují klesající trend zátěže ve druhé polovině monitorizačního období (**Obr. 17**). U mechorostů (**Obr. 19** a **21**) ve všech sledovaných lokalitách obsah indikátorových PCB kongenerů spíše kolísá (průměrná hodnota asi $2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$) a o meziročním poklesu obsahu indikátorových PCB lze hovořit snad pouze u lokality Strakonice (ST).

Pro úplnost je v **Tab. XII** a **XIII** uveden přehled výsledků statistického hodnocení zátěže vybraných matric indikátorovými kongenery PCB v období 1995 – 2000 (agregovaná data). Mediány obsahu jednotlivých kongenerů PCB ve sledovaném období v jednotlivých lokalitách pro dané bioindikátory jsou znázorněny na **Obr. 24** a **25**. V porovnání s daty publikovanými v literatuře se naměřené hodnoty pohybují u spodní hranice zahraničních nálezů (Evropa 4 - $47 \mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny jehličí borovice).

Procentuální zhodnocení nálezů v závislosti na ohlašovacím limitu (OL), podle kterého se hodnoty zadávají do databáze, je uvedeno v **Tab. XIV** (nálezy pod OL, tj. $< 0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$, jsou do databáze vkládány jako polovina OL).

Tabulka XII Obsahy indikátorových PCB ve vzorcích jehličí (agregovaná data, $\mu\text{g kg}^{-1}$ původní hmotnosti)

Rok		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Σ ind. PCB
1995	průměr	0,14	0,12	0,27	0,16	0,51	0,34	0,33	1,87
	medián	0,13	0,11	0,26	0,15	0,55	0,31	0,38	2,09
	10% kvantil	0,08	0,08	0,12	0,07	0,26	0,11	0,18	0,98
	90% kvantil	0,24	0,18	0,42	0,21	0,75	0,60	0,45	2,46
1996	průměr	0,03	0,12	0,57	0,09	0,93	0,86	0,38	2,97
	medián	<OL	0,06	0,52	0,08	0,98	0,93	0,36	3,40
	10% kvantil	<OL	<OL	0,09	<OL	0,17	0,19	0,21	0,87
	90% kvantil	0,11	0,23	1,04	0,19	1,82	1,59	0,61	4,92
1997	průměr	0,20	0,20	0,10	0,08	0,30	0,56	0,40	1,83
	medián	0,09	0,14	0,05	0,09	0,22	0,60	0,32	1,60
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	0,03	0,14	0,07	0,56
	90% kvantil	0,58	0,45	0,20	0,14	0,54	0,93	0,84	3,03
1998	průměr	0,23	0,16	0,07	0,01	0,15	0,09	0,08	0,78
	medián	0,18	0,17	<OL	<OL	0,13	0,08	0,06	0,71
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	0,05	0,04	0,04	0,34
	90% kvantil	0,53	0,35	0,22	0,05	0,25	0,16	0,14	1,25
1999	průměr	0,14	0,04	0,05	0,02	0,06	0,17	0,08	0,56
	medián	0,05	<OL	<OL	<OL	0,06	0,13	0,06	0,54
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	<OL	0,09	<OL	0,25
	90% kvantil	0,37	0,15	0,15	0,05	0,16	0,30	0,16	0,93
2000	průměr	0,07	0,03	0,04	0,02	0,15	0,21	0,15	0,67
	medián	<OL	<OL	0,03	<OL	0,08	0,09	0,04	0,48
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	0,04	0,04	<OL	0,13
	90% kvantil	0,22	0,09	0,11	0,08	0,41	0,58	0,43	1,71

Tabulka XIII Obsahy indikátorových PCB ve vzorcích mechu (agregovaná data, $\mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny)

Rok		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Σ indik. PCB
1995	průměr	0,41	0,21	0,55	0,17	0,64	0,83	0,66	3,46
	medián	0,29	0,21	0,51	0,15	0,61	0,77	0,53	3,20
	10% kvantil	0,06	0,13	0,31	0,08	0,41	0,49	0,30	2,45
	90% kvantil	0,96	0,29	0,85	0,34	0,87	1,31	1,32	5,26
1996	průměr	0,05	0,13	0,72	0,08	2,06	1,62	1,11	5,77
	medián	<OL	<OL	0,66	<OL	1,53	1,53	0,83	5,53
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	0,44	0,94	0,45	3,44
	90% kvantil	0,10	0,30	1,26	0,24	3,85	2,54	2,00	9,20
1997	průměr	0,17	0,28	0,18	0,11	0,53	0,87	0,66	2,80
	medián	0,14	0,29	0,12	0,11	0,53	0,73	0,49	2,56
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	0,26	0,50	0,27	1,95
	90% kvantil	0,32	0,51	0,40	0,20	0,80	1,63	1,79	4,62
1998	průměr	0,44	0,58	0,69	0,03	0,54	0,85	0,39	3,51
	medián	0,42	0,63	0,61	<OL	0,35	0,75	0,37	3,33
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	0,18	0,39	0,19	1,88
	90% kvantil	0,85	1,12	1,16	0,02	1,13	1,31	0,72	5,00
1999	průměr	0,62	0,56	0,14	0,02	0,21	0,59	0,30	2,44
	medián	0,46	0,30	<OL	<OL	0,10	0,62	0,33	2,24
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	<OL	0,12	<OL	1,25
	90% kvantil	1,54	1,62	0,56	<OL	0,50	0,89	0,56	4,05
2000	průměr	0,32	0,02	0,13	0,11	0,68	1,09	0,56	2,92
	medián	0,32	<OL	<OL	<OL	0,44	0,81	0,34	2,79
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	<OL	0,25	0,35	0,19	1,03
	90% kvantil	0,66	<OL	<OL	0,43	1,38	1,95	1,00	4,94

Tabulka XIV Procentuální vyjádření nálezů pod daným ohlašovacím limitem* vzhledem k celkovému počtu pozitivních nálezů pro sledované matrice a analyty (průměr let 1995 – 2000)

Matrice	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180
mech	25	35	13	39	2	2	7
jehličí	55	59	63	94	48	48	37

*) Při rozhodování o hodnotách ohlašovacích limitů vycházela expertní skupina ze zkušeností jednotlivých členů v dané oblasti a z validačních údajů předložených laboratořemi, participujícími na projektu. S ohledem na to, že v průběhu posledních let došlo k významnému rozvoji chromatografických technik (což umožnila modernizace přístrojového vybavení laboratoří), mohl být navržen "přísnější" ohlašovací limit tak, aby v dalších letech nedocházelo ke ztrátě vypovídací hodnoty dat příslušné databáze. V současnosti se mez stanovitelnosti indikátorových PCB pro používanou metodu pohybuje v průměru okolo $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ původní hmotnosti pro jehličí a $0,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny pro mech, což je pětinašobně nižší hladina než původně zadaný ohlašovací limit.

Organochlorové pesticidy (OCP)

Obr. 26 až 29 přináší obdobné informace o reziduích organochlorových pesticidů (OCP) a příbuzných organochlorových perzistentních sloučenin: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, HCB, o,p' -DDE, p,p' -DDE, o,p' -DDD, p,p' -DDD, o,p' -DDT a p,p' -DDT. Je zajímavé, že zatímco obsahy izomerů hexachlorcyklohexanu (HCH) se v průběhu let výrazně neměnily (pohybují se okolo $1 \mu\text{g kg}^{-1}$), obsah hexachlorbenzenu (HCB), který se dříve používal jako pesticid a zároveň reprezentuje typickou komponentu emisí ze spalovacích procesů, výrazně meziročně narůstal ve všech sledovaných lokalitách, a to zejména v roce 2000 (**Obr. 29**). Zcela opačná situace byla zaznamenána pro sumu látek skupiny DDT, kdy u matrice jehličí byl zaznamenán velmi zřetelný pokles, zatímco u mechu po snížení průměrných nálezů v roce 1998 došlo v roce 2000 k opětovnému nárůstu Σ DDT téměř až na hladiny, které byly naměřeny v roce 1995, viz. **Obr. 26 a 27**. V roce 2001 se však nálezy zjištěné pro tuto skupinu látek opět snížily na úroveň roku 1998. Dominantními kontaminanty skupiny DDT byly ve všech lokalitách v průběhu celého období 4,4'-DDE a 4,4'-DDT, jejichž vzájemný poměr se příliš nelišil.

Tab. XV a XVI prezentují výsledky statistického hodnocení nálezů reziduí OCP pro obě sledované matrice v období 1995 – 2000 (agregovaná data). V porovnání s daty publikovanými v literatuře (např. pro blíže nespecifikované lišejníky a mechy: α -HCH 0,17 - 36, γ -HCH 0,1 - 10, HCB 0 - 1, DDE 0,1 - 21, DDT 0,2 - 52 $\mu\text{g kg}^{-1}$ původní hmotnosti) jsou naměřené hodnoty srovnatelné. Mediány obsahu jednotlivých OCP ve sledovaném období v jednotlivých lokalitách pro dané bioindikátory jsou znázorněny na **Obr. 24 a 25**.

Nálezy indikátorových PCB a OCP v lokalitě Chrudim/Svratouch (CR) jsou pro mech i jehličí ve sledovaném období proměnné a nevykazují jednoznačný časový trend. Změny spektra indikátorových PCB a poměrného zastoupení OCP v jehličí pro tuto lokalitu v porovnání s ostatními v průběhu let 1999 - 2000 ilustruje **Obr. 30**. **Obr. 31** shrnuje obdobné informace pro mech. **Obr. 32 a 33** detailně dokumentují dynamiku zátěže jednotlivých lokalit v průběhu let 1999 a 2000 na základě nálezů sledovaných škodlivin ve sledovaných bioindikátorech.

Souhrnně lze konstatovat, že sledované lokality se od sebe z pohledu celkové kontaminace příliš neodlišují. Žádnou lokalitu nelze ve srovnání s ostatními označit jako „extrémně kontaminovanou“ a naopak. Tento závěr potvrzuje i fakt, že „pozadová“ lokalita Chrudim/ Svratouch (CR), která byla zařazena do vzorkovacího plánu dodatečně až v letech 1999 a 2000, se nálezy sledovaných analytů pohybuje ve stejném rozmezí jako všech pět ostatních dlouhodobě monitorovaných lokalit.

V **Tab. XVII** je uvedeno procentové zhodnocení nálezů v závislosti na ohlašovacím limitu (OL). Obsahy analytů, které se pohybují na hladinách nižších než OL (tj. $< 0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$) jsou do databáze vkládány jako polovina OL.

Tabulka XV. Obsahy OCP ve vzorcích jehličí ($\mu\text{g kg}^{-1}$ původní hmotnosti, agregovaná data)

Rok		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCB	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Σ OCP
1995	průměr	0,22	0,27	0,64	0,15	0,92	*	1,24	3,43
	medián	0,18	0,15	0,62	0,10	0,91	*	1,28	3,75
	10% kvantil	0,10	0,06	0,23	<OL	0,61	*	0,64	1,99
	90% kvantil	0,35	0,49	1,08	0,39	1,31	*	1,82	4,77
1996	průměr	0,32	<OL	1,62	0,46	0,50	0,06	0,54	3,50
	medián	0,38	<OL	1,85	0,43	0,53	<OL	0,61	4,24
	10% kvantil	0,02	<OL	0,27	0,11	0,26	<OL	0,09	0,82
	90% kvantil	0,51	<OL	2,75	0,73	0,81	0,21	0,94	5,26
1997	průměr	0,40	0,11	0,60	0,45	0,86	0,29	0,59	3,32
	medián	0,22	0,12	0,37	0,36	0,65	0,13	0,57	2,47
	10% kvantil	0,06	0,03	0,23	0,18	0,40	<OL	0,25	1,63
	90% kvantil	1,23	0,17	1,38	0,79	1,52	0,80	0,97	7,04
1998	průměr	0,59	0,18	0,40	0,53	0,22	0,02	0,09	2,03
	medián	0,69	0,10	0,31	0,53	0,18	<OL	0,09	2,35
	10% kvantil	0,05	<OL	<OL	0,26	0,07	<OL	0,04	0,68
	90% kvantil	1,12	0,47	0,93	0,86	0,39	0,07	0,15	3,12
1999	průměr	0,23	0,11	0,27	0,68	0,25	0,01	0,15	1,70
	medián	0,15	0,10	<OL	0,36	0,23	<OL	0,15	1,51
	10% kvantil	0,03	<OL	<OL	0,11	0,11	<OL	0,09	0,45
	90% kvantil	0,63	0,21	0,73	1,55	0,37	0,02	0,25	3,49
2000	průměr	0,18	0,15	0,51	1,07	0,43	0,05	0,17	2,56
	medián	0,13	<OL	0,22	0,93	0,37	0,05	0,14	2,00
	10% kvantil	0,05	<OL	0,09	0,45	0,18	<OL	<OL	1,18
	90% kvantil	0,34	0,29	1,39	1,96	0,76	0,11	0,41	4,68

* Data nejsou k dispozici.

Tabulka XVI Obsahy OCP ve vzorcích mechu ($\mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny, agregovaná data)

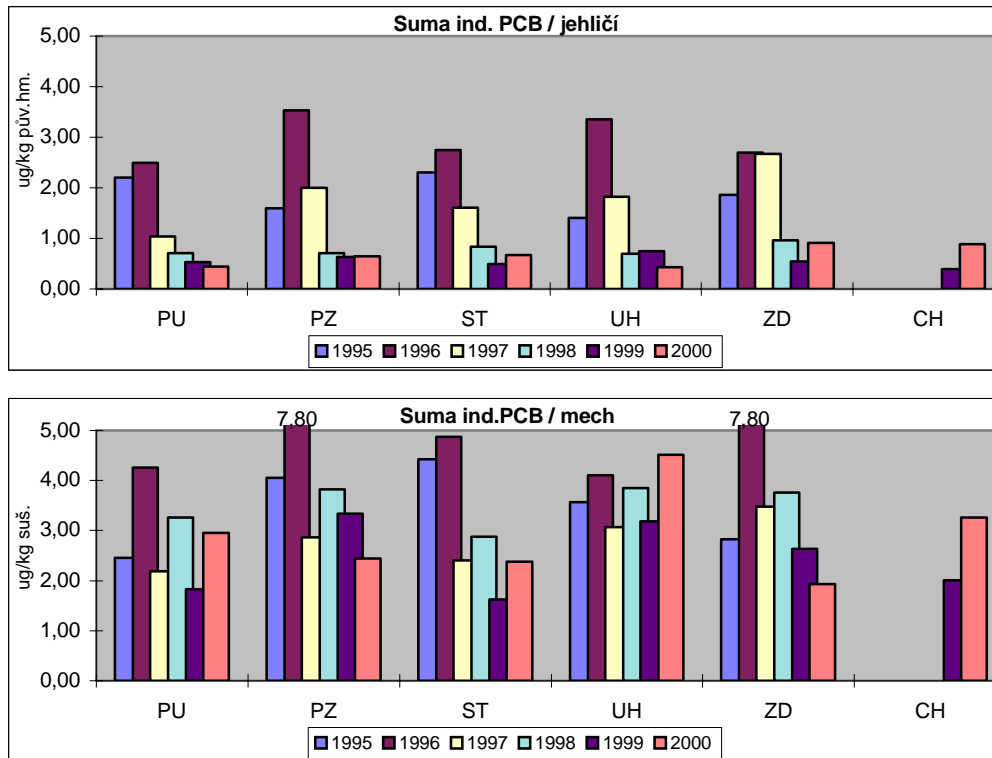
Rok		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCB	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Σ OCP
1995	průměr	0,28	0,41	0,38	0,39	1,17	*	2,35	4,98
	medián	0,25	0,31	0,35	0,29	0,94	*	2,37	5,01
	10% kvantil	0,17	0,21	0,16	0,21	0,56	*	0,96	2,50
	90% kvantil	0,42	0,74	0,58	0,55	2,12	*	3,71	7,73
1996	průměr	0,36	<OL	1,60	0,43	0,93	<OL	2,33	5,64
	Medián	0,38	<OL	1,54	0,42	0,77	<OL	1,36	4,35
	10% kvantil	0,16	<OL	1,17	0,29	0,44	<OL	1,15	3,92
	90% kvantil	0,64	<OL	2,08	0,55	1,64	<OL	3,99	8,24
1997	průměr	0,22	0,07	0,60	0,44	1,35	0,25	1,41	4,35
	medián	0,22	<OL	0,57	0,40	1,20	0,14	1,50	4,02
	10% kvantil	0,10	<OL	0,17	0,20	0,42	<OL	0,84	2,83
	90% kvantil	0,33	0,27	1,10	0,57	2,39	0,57	1,92	6,68
1998	průměr	0,35	0,37	0,56	0,91	0,47	0,04	0,40	3,11
	medián	<OL	0,21	0,69	0,95	0,39	<OL	0,35	2,81
	10% kvantil	<OL	<OL	<OL	0,41	0,22	<OL	0,19	2,18
	90% kvantil	1,04	0,93	1,16	1,71	0,77	0,17	0,63	4,15
1999	průměr	0,37	0,89	0,57	0,87	0,76	0,05	0,69	4,20
	medián	0,28	0,89	0,40	0,90	0,59	<OL	0,63	3,97
	10% kvantil	<OL	0,12	<OL	0,53	<OL	<OL	<OL	2,83
	90% kvantil	0,89	1,45	1,35	1,20	1,62	<OL	1,69	6,01
2000	průměr	0,08	1,07	0,44	2,93	1,06	0,14	0,87	6,59
	medián	<OL	0,82	0,47	2,30	0,70	0,13	0,88	5,18
	10% kvantil	<OL	0,30	0,24	1,62	0,39	<OL	<OL	3,59
	90% kvantil	0,24	1,71	0,62	5,61	2,18	0,28	1,95	11,37

* Data nejsou k dispozici.

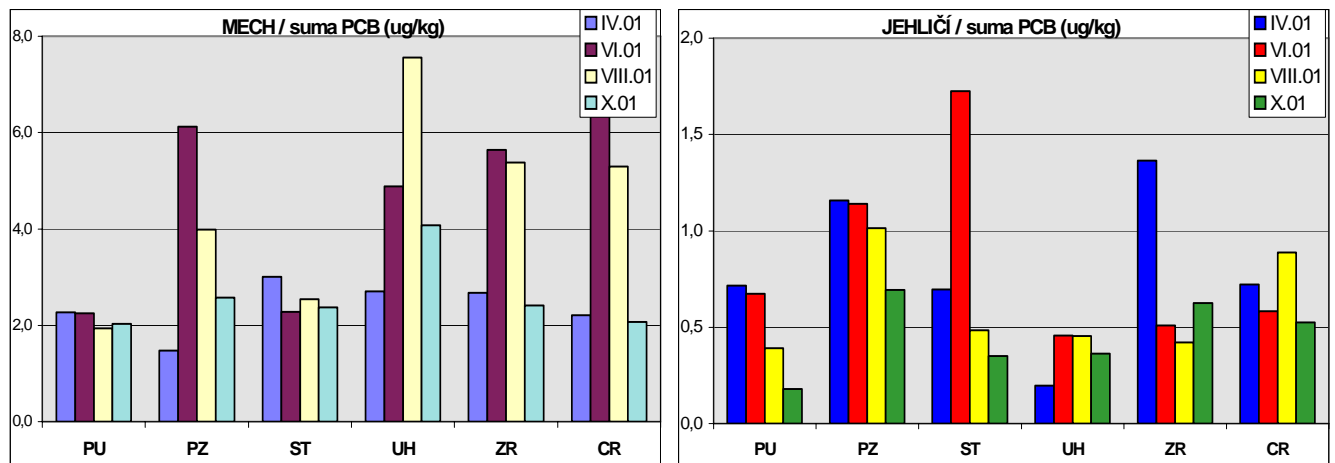
Tabulka XVII Procentuální vyjádření nálezů OCP pod daným ohlašovacím limitem* vzhledem k celkovému počtu pozitivních nálezů pro sledované matrice a analyty (průměr let 1995 – 2000)

Matrice	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCB	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT
mech	25	12	7	3	2	46	2
jehličí	41	62	14	26	19	75	43

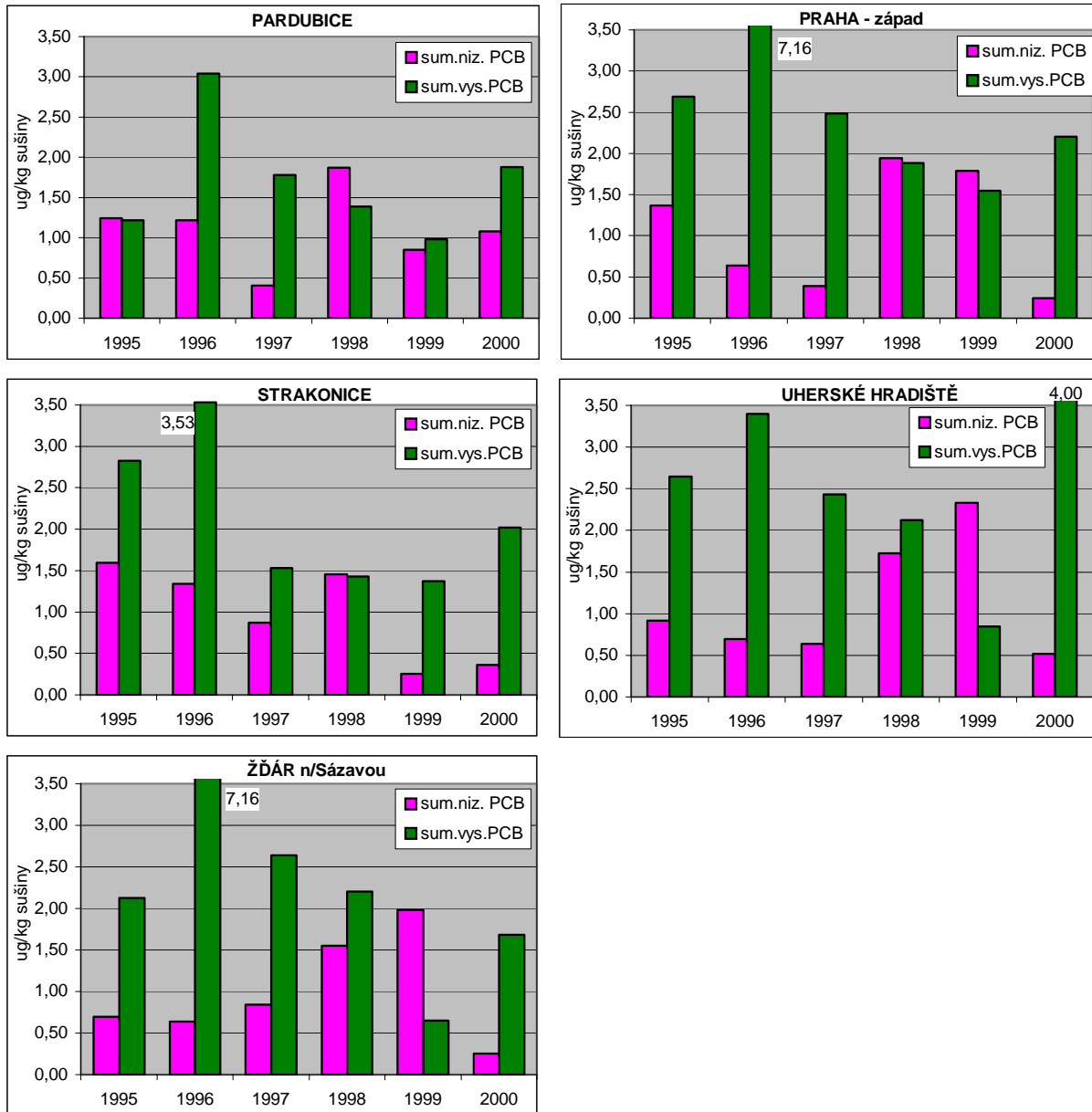
*Mez stanovitelnosti pro izomery HCH a HCB byl $0,05 \mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny pro mech a $0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ původní hmotnosti pro jehličí. V případě DDT a jeho metabolitů byl limit stanovitelnosti dané metody $0,12 \mu\text{g kg}^{-1}$ sušiny pro mech a $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ původní hmotnosti pro jehličí. Opět by tedy v současnosti mohl být upraven ohlašovací limit pro tyto analyty tak, aby v dalších letech nedocházelo ke ztrátě vypovídací hodnoty příslušné databáze.



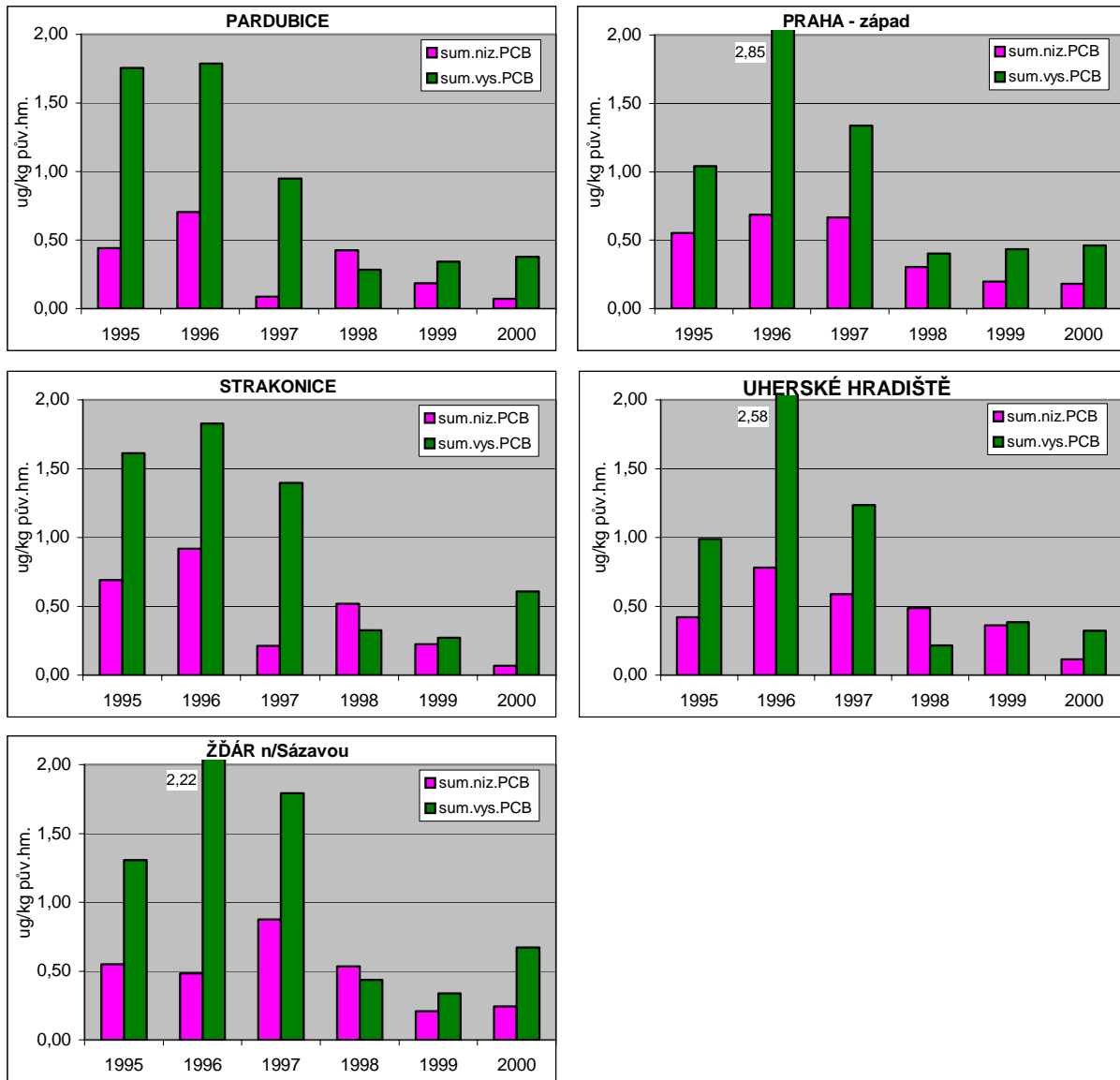
Obr. 17 Suma indikátorových PCB v jehličí a v mechu, odebraných v komplexních lokalitách v letech 1995-2000



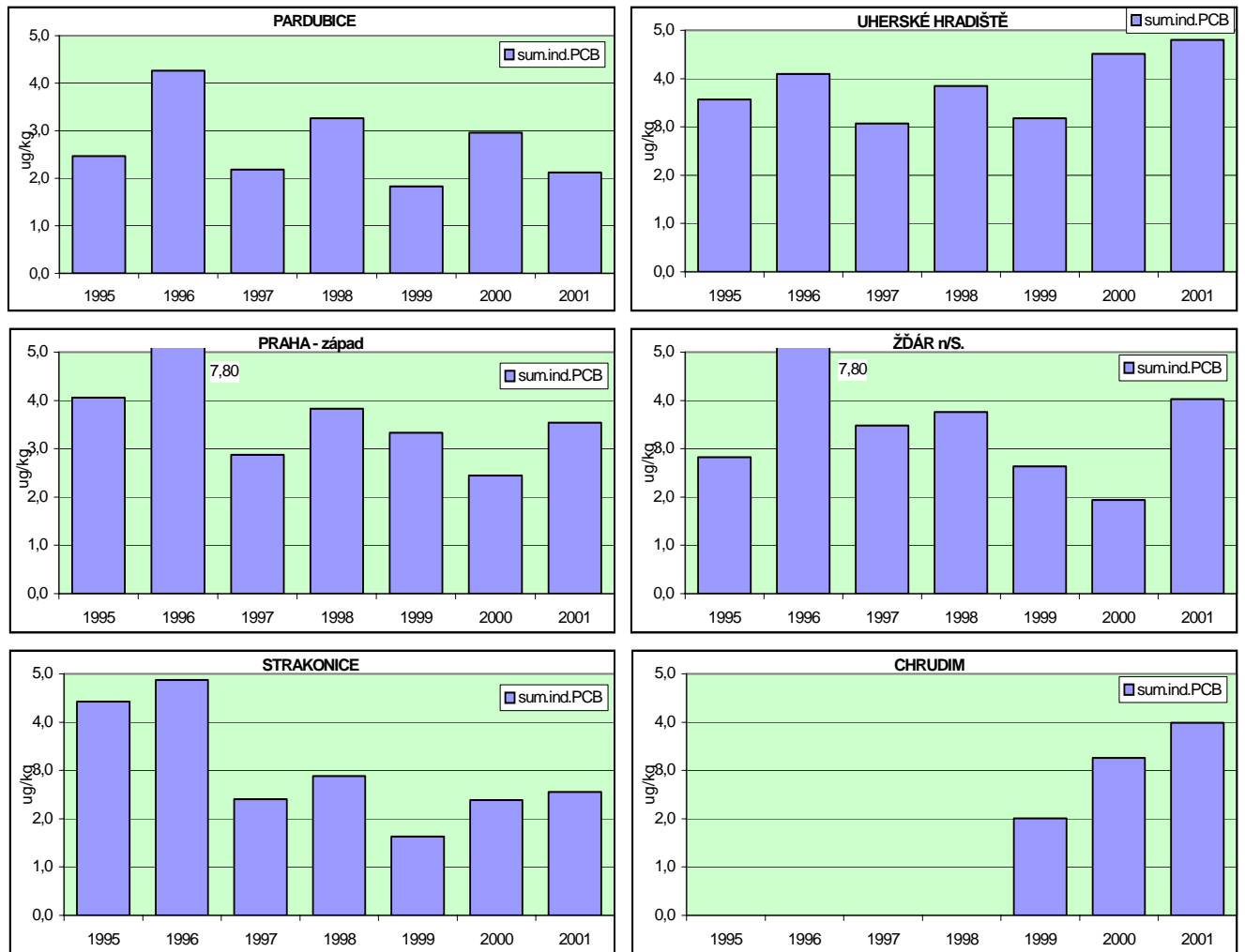
Obr. 18 Obsah indikátorových PCB v mechu ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ sušiny) a jehličí ($\mu\text{g kg}^{-1}$ pův. hm.) odebraném v průběhu roku 2001



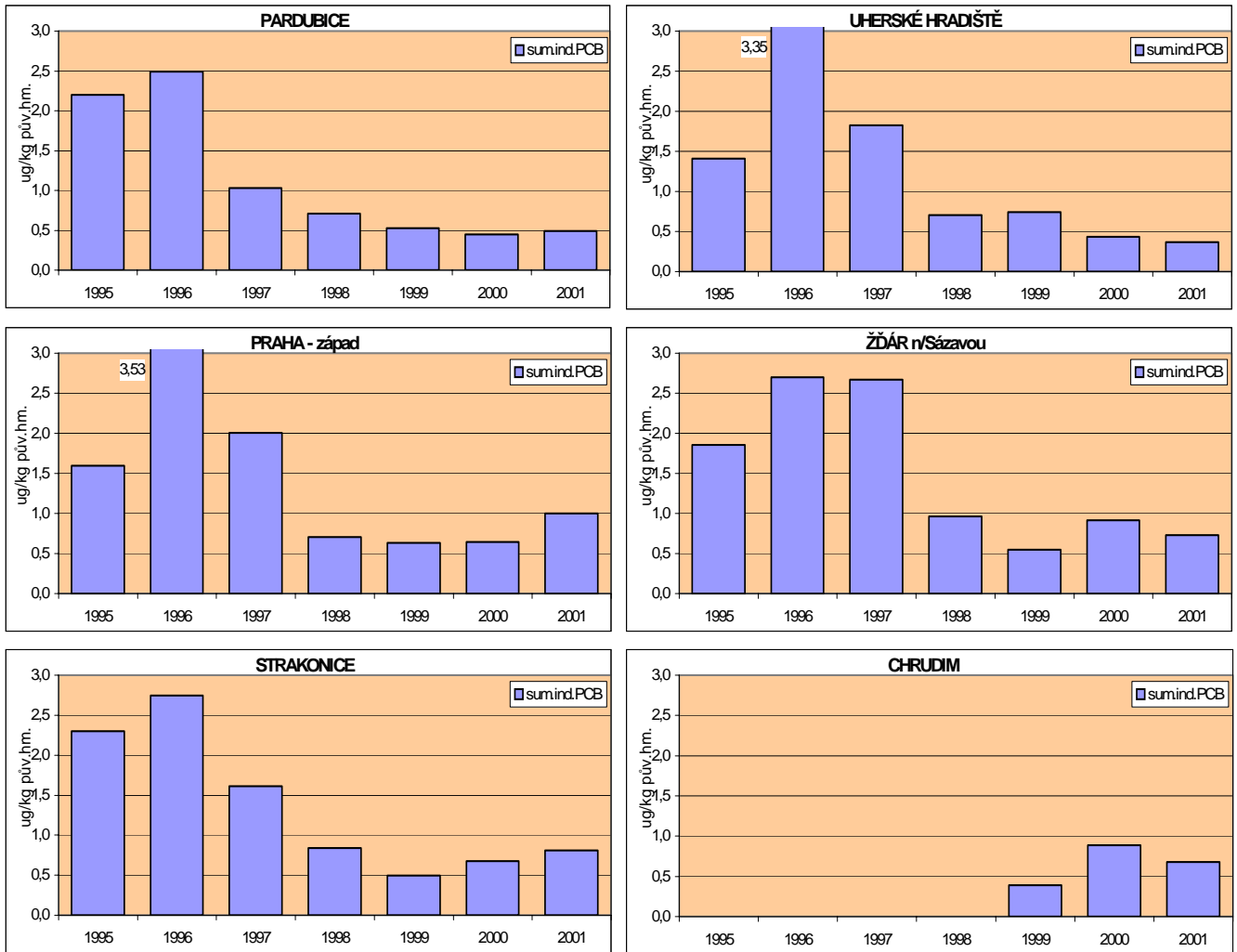
Obr. 19 Zastoupení jednotlivých skupin PCB v mechu, odebraném v komplexních lokalitách v letech 1995-2000



Obr. 20 Zastoupení skupin indikátorových PCB v jehličí, odebraném v komplexních lokalitách v letech 1995-2000

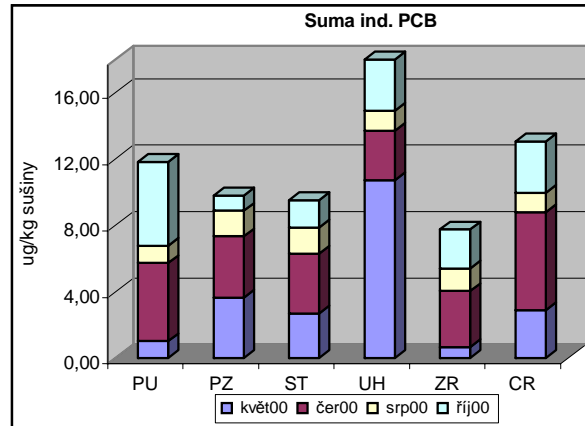
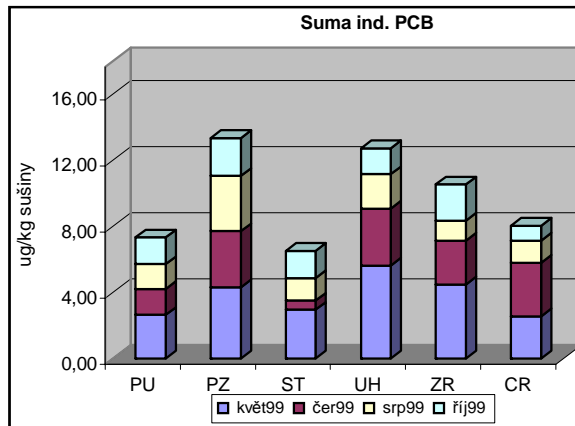


Obr. 21 Suma indikátorových PCB v mechu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) v jednotlivých lokalitách odebraných v průběhu let 1995 - 2001

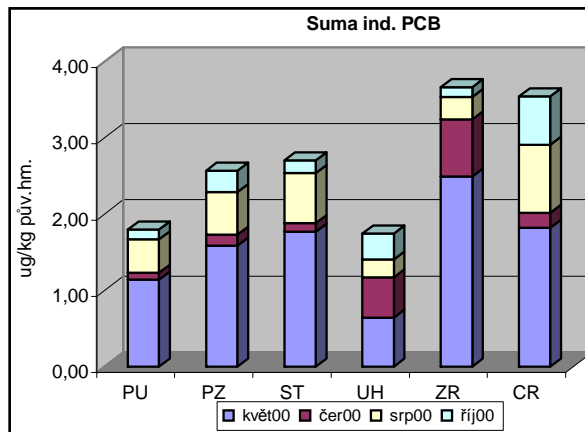
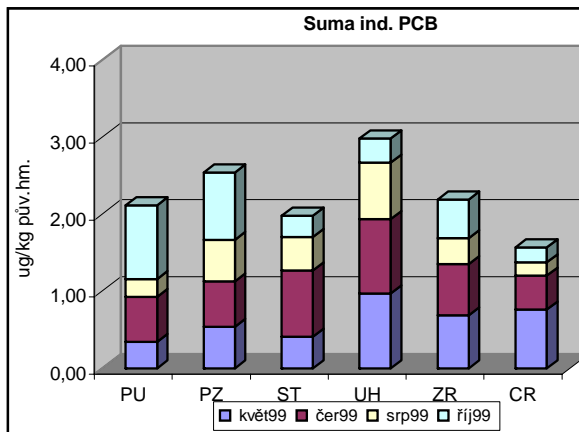


Obr. 22 Suma indikátorových PCB v jehličí ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ puv. hm.) v jednotlivých lokalitách odebraných v průběhu let 1995 - 2001

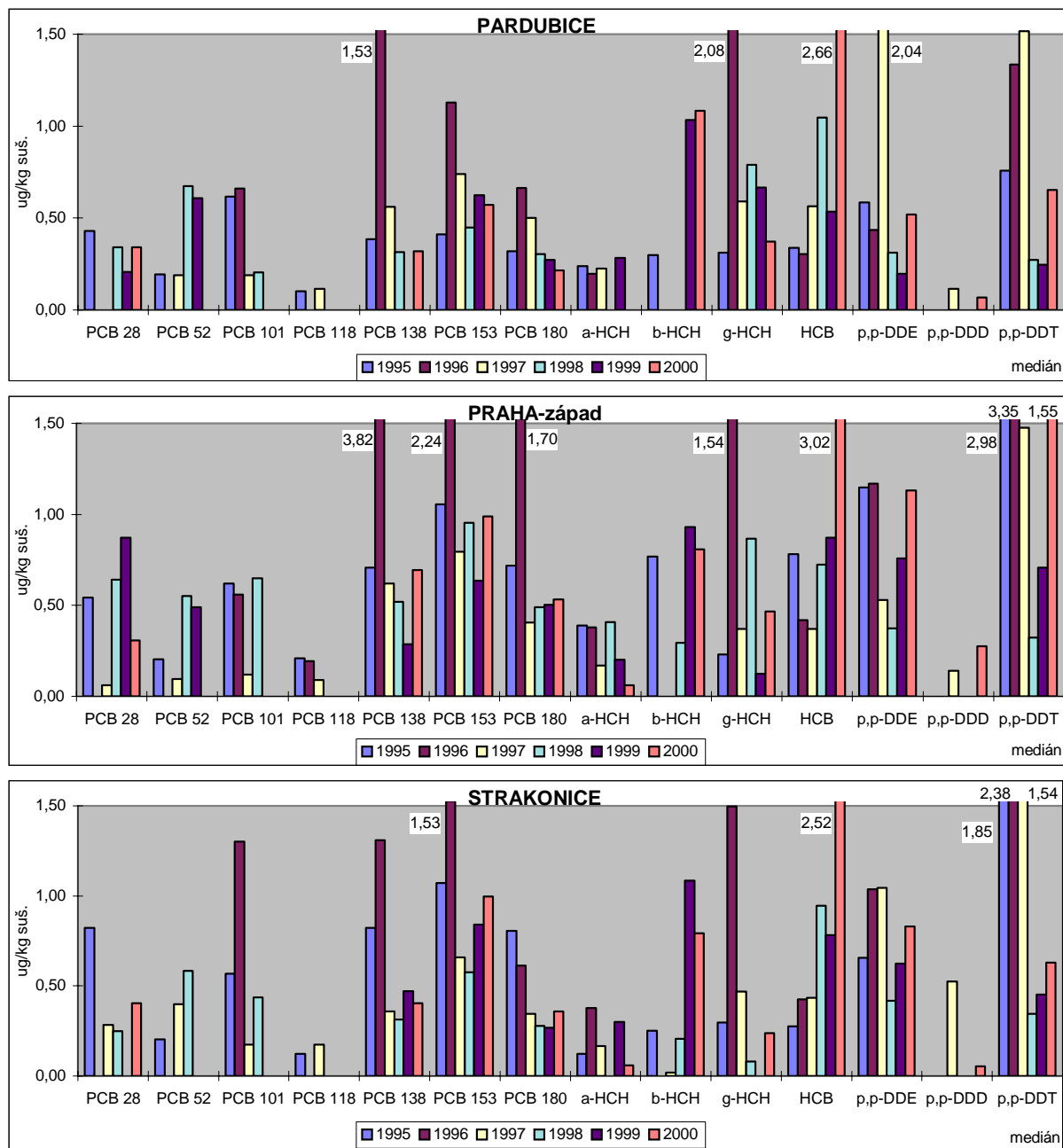
Mech



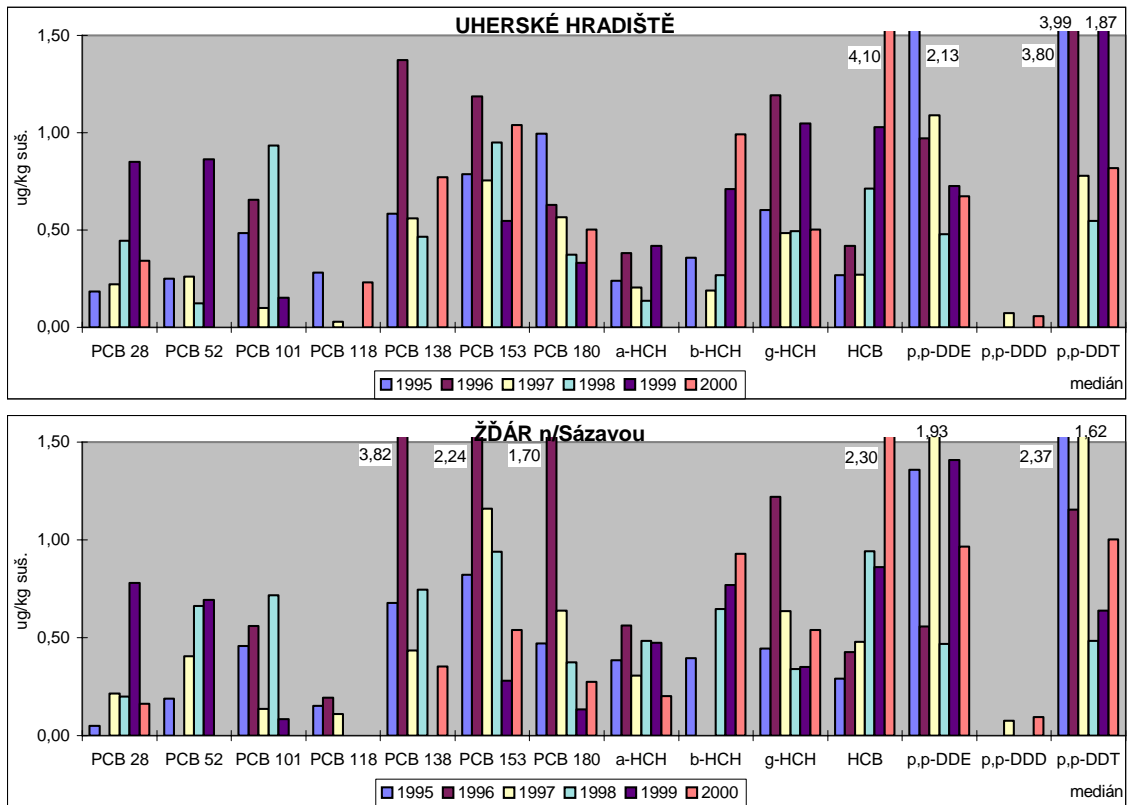
Jehličí



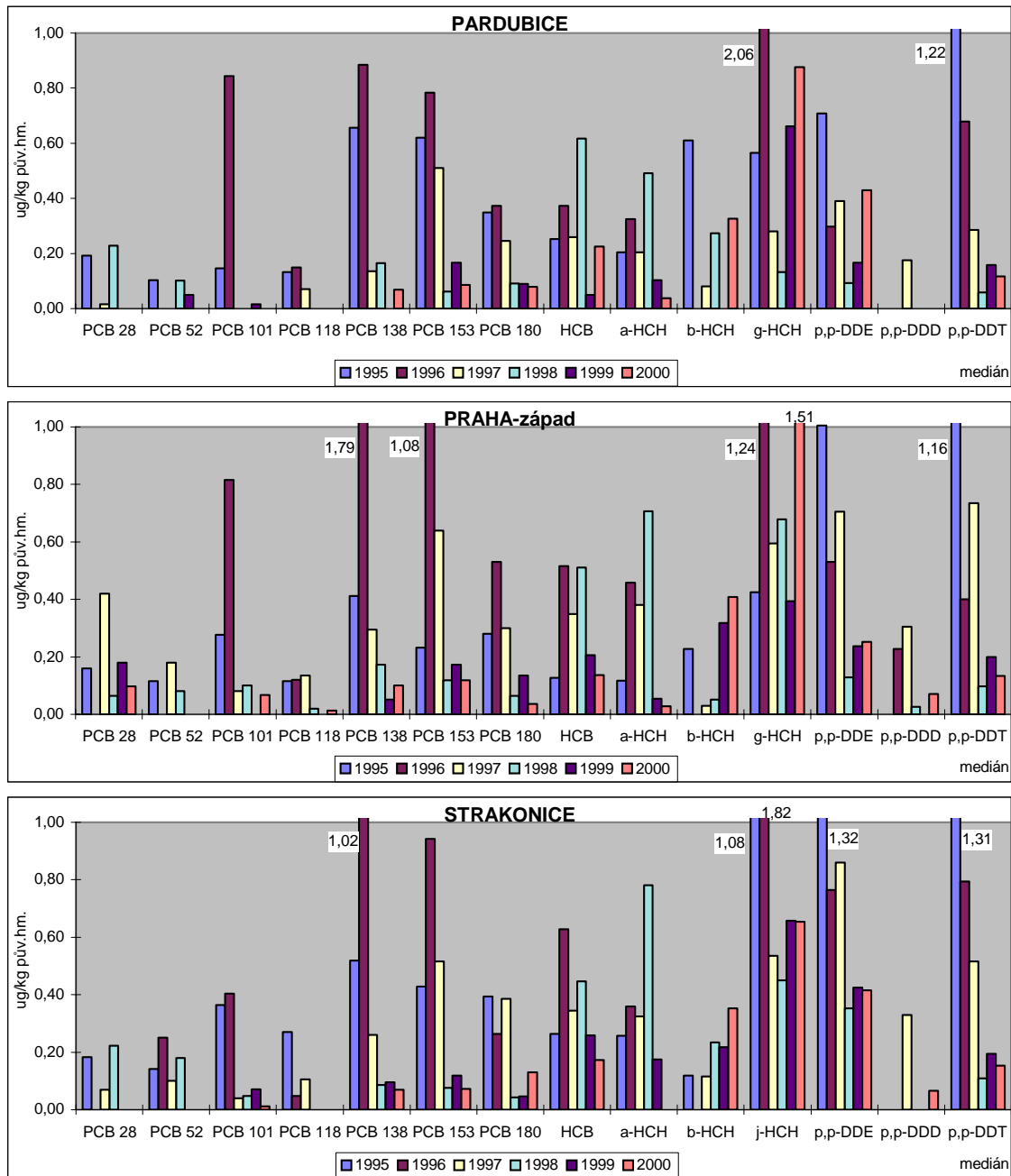
Obr. 23 Celková zátěž komplexních lokalit PCB (suma indikátorových kongenerů) dle nálezů v mechu a jehličí v letech 1999-2000



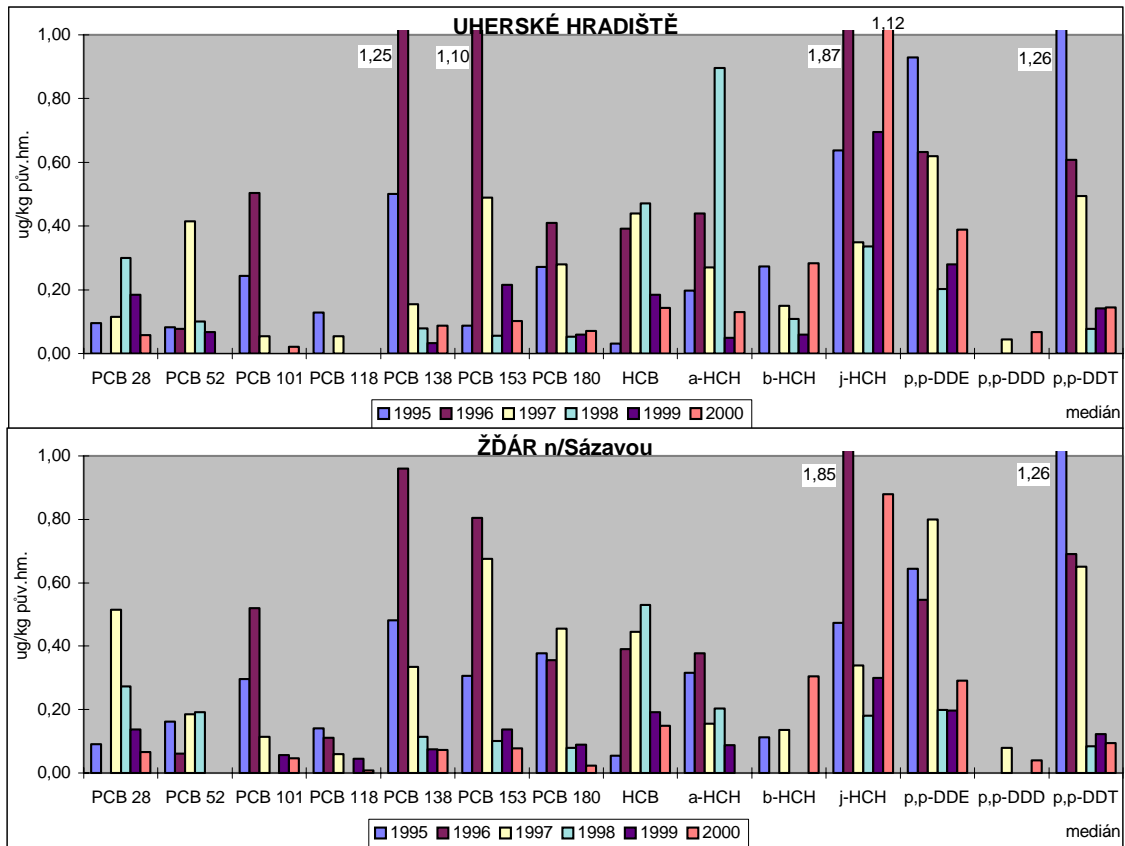
Obr. 24 Mediány obsahu sledovaných PCB a OCP v mechu, odebraném v komplexně sledovaných lokalitách v letech 1995 - 2000



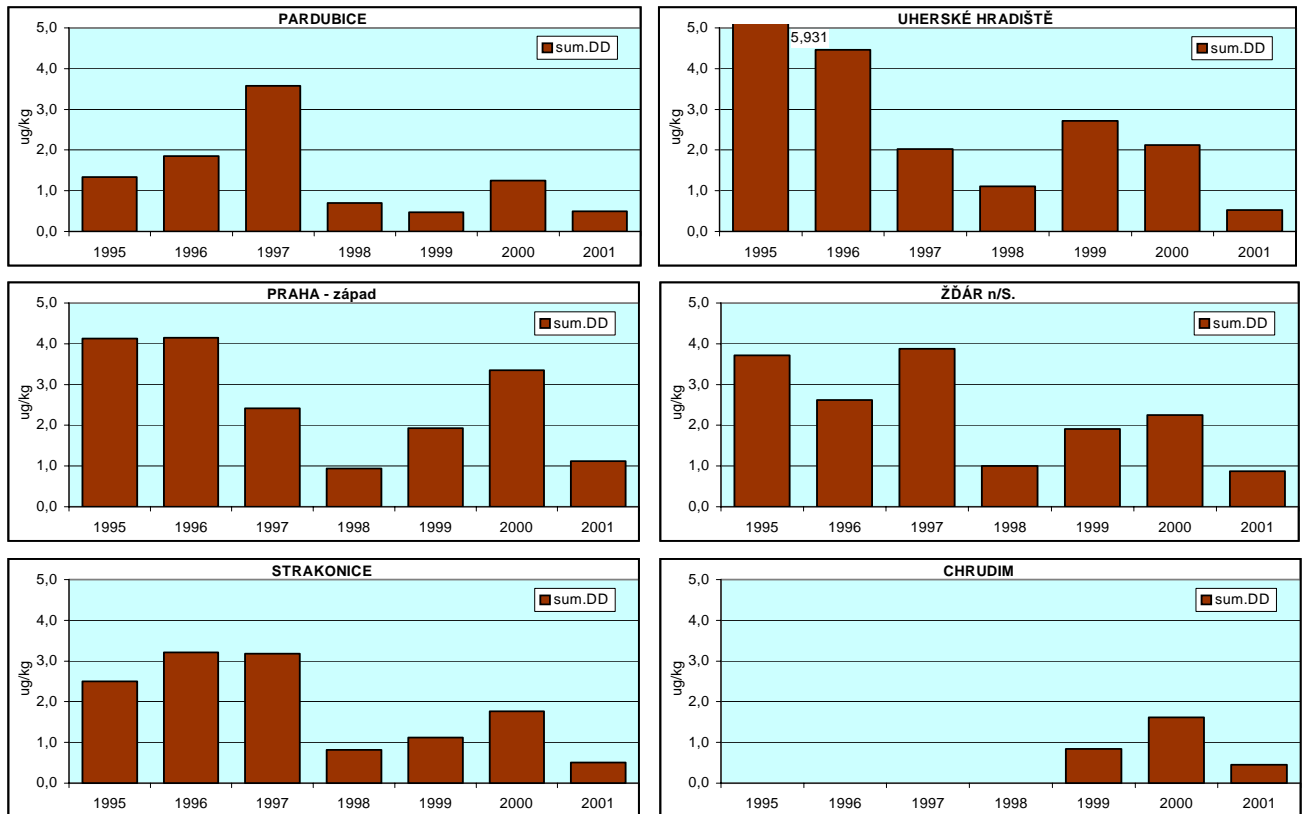
Obr. 24 pokračování



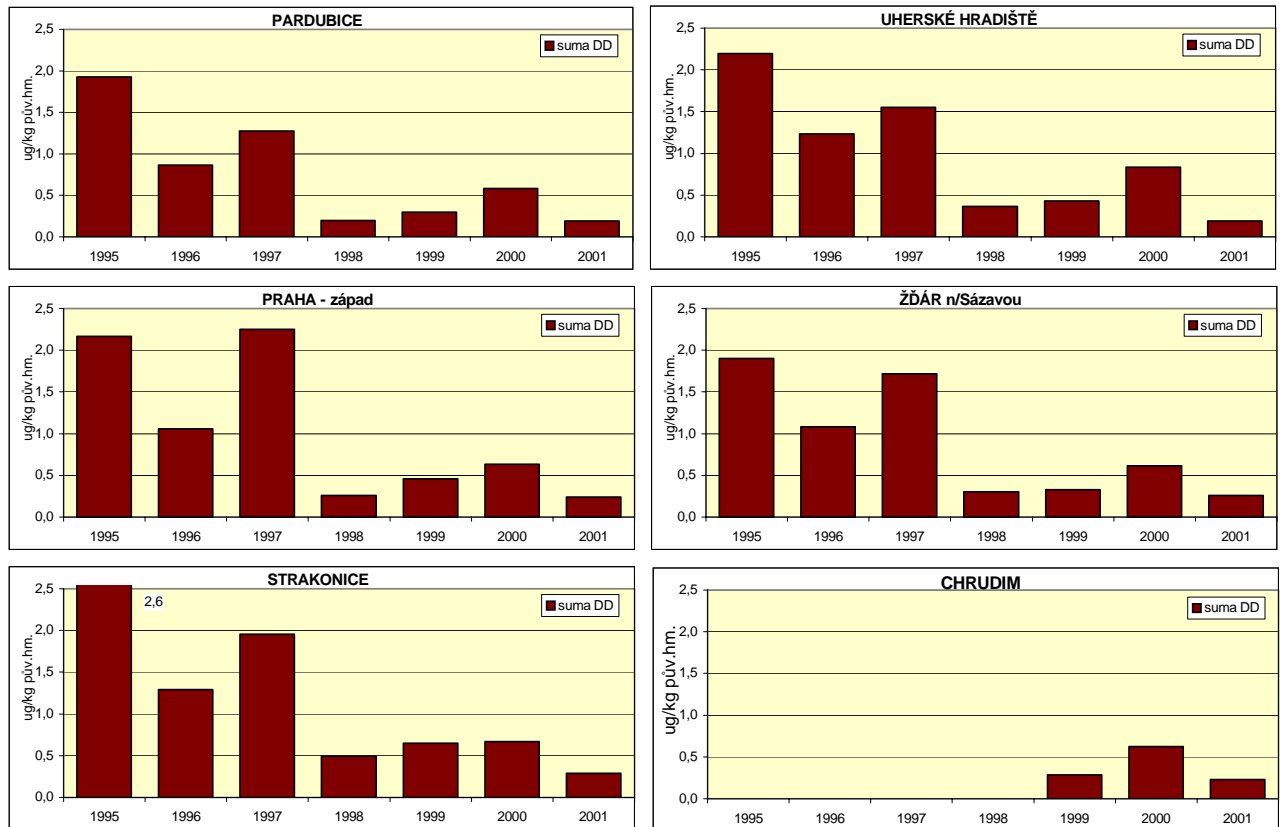
Obr. 25 Mediány obsahu sledovaných PCB a OCP v jehličí, odebraném v komplexně sledovaných lokalitách v letech 1995 – 2000



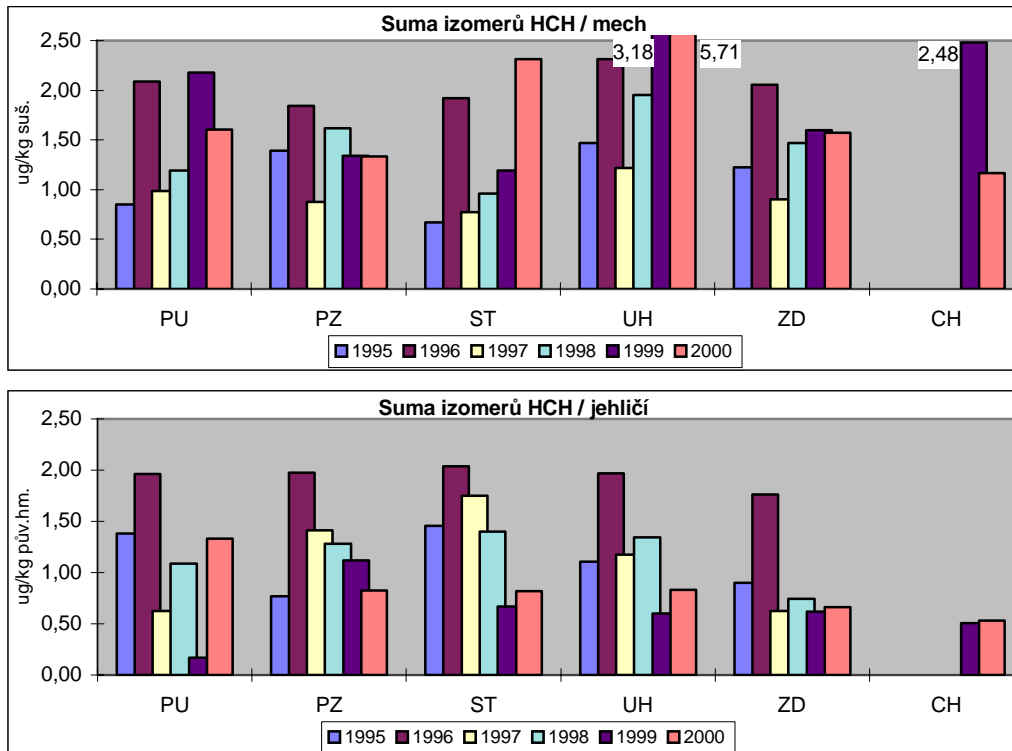
Obr. 25 pokračování



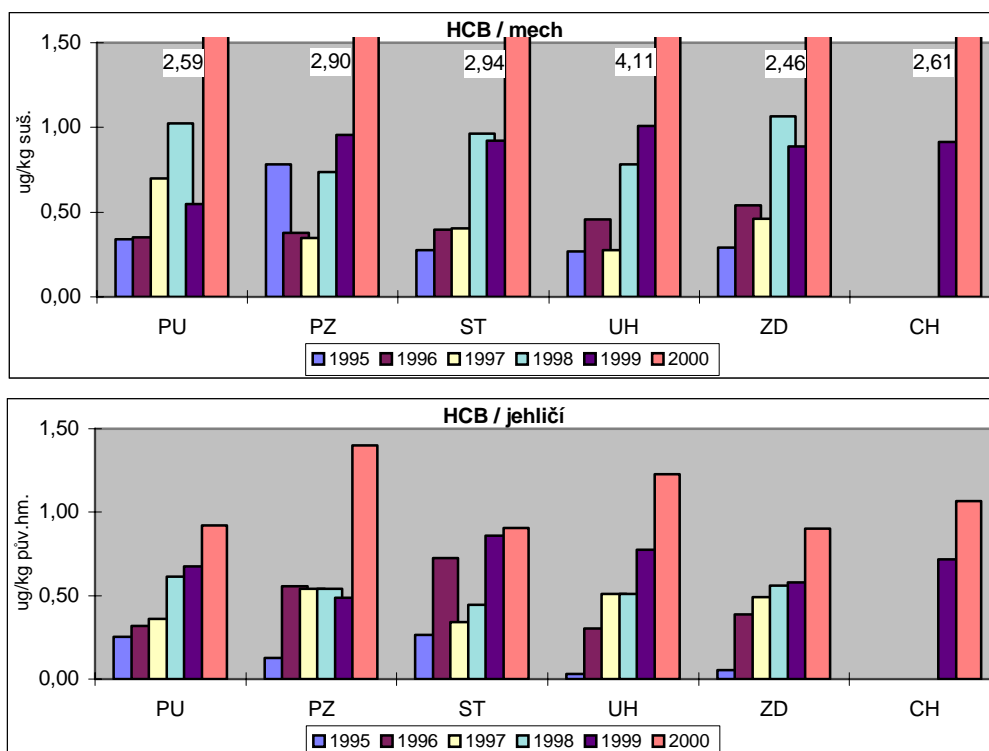
Obr. 26 Obsahy sumy izomerů a metabolitů DDT v mechu odebraných v komplexně sledovaných lokalitách v letech 1995 – 2001



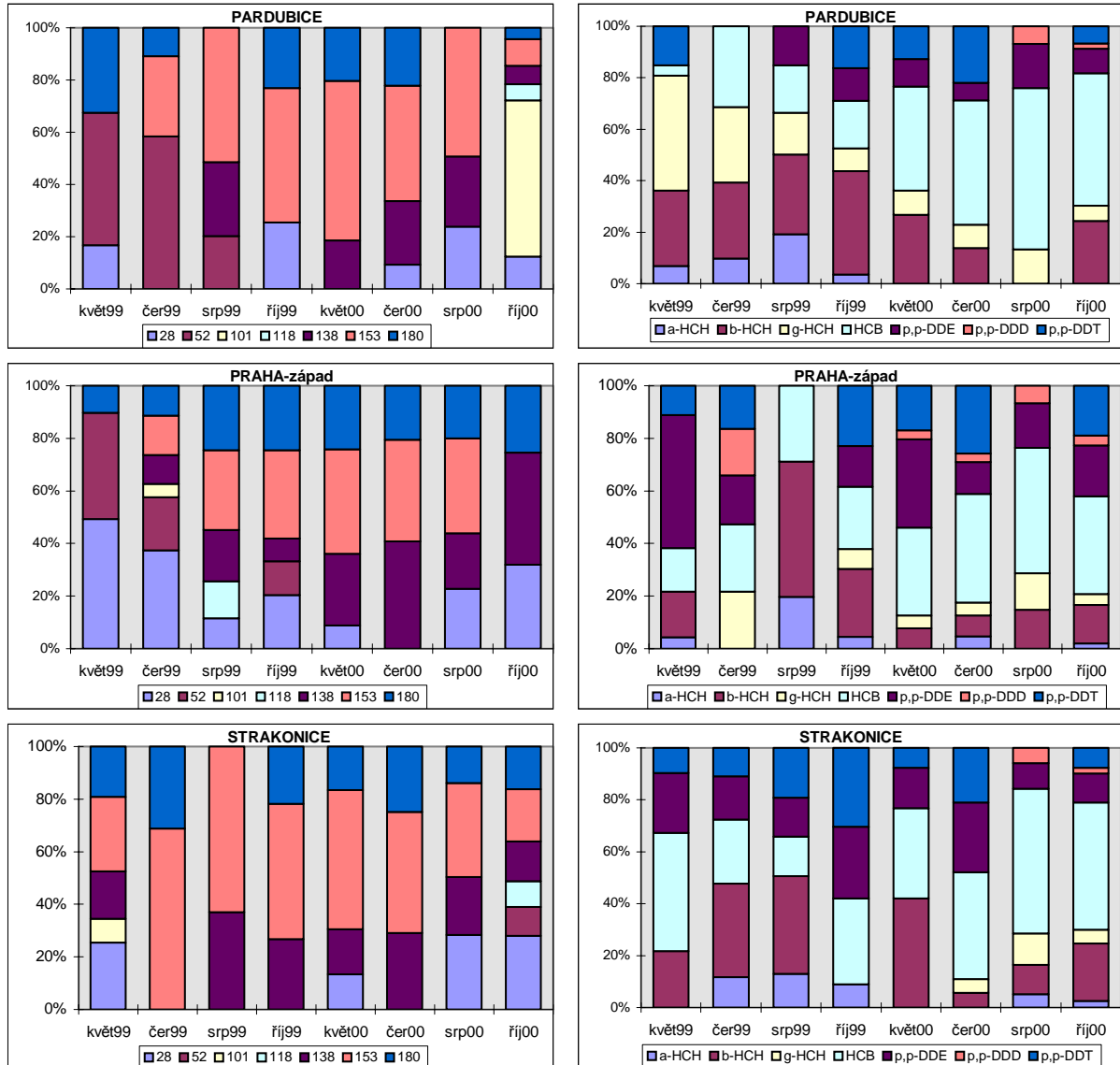
Obr. 27 Obsahy sumy izomerů a metabolitů DDT v jehličí odebraných v komplexně sledovaných lokalitách v letech 1995 – 2001



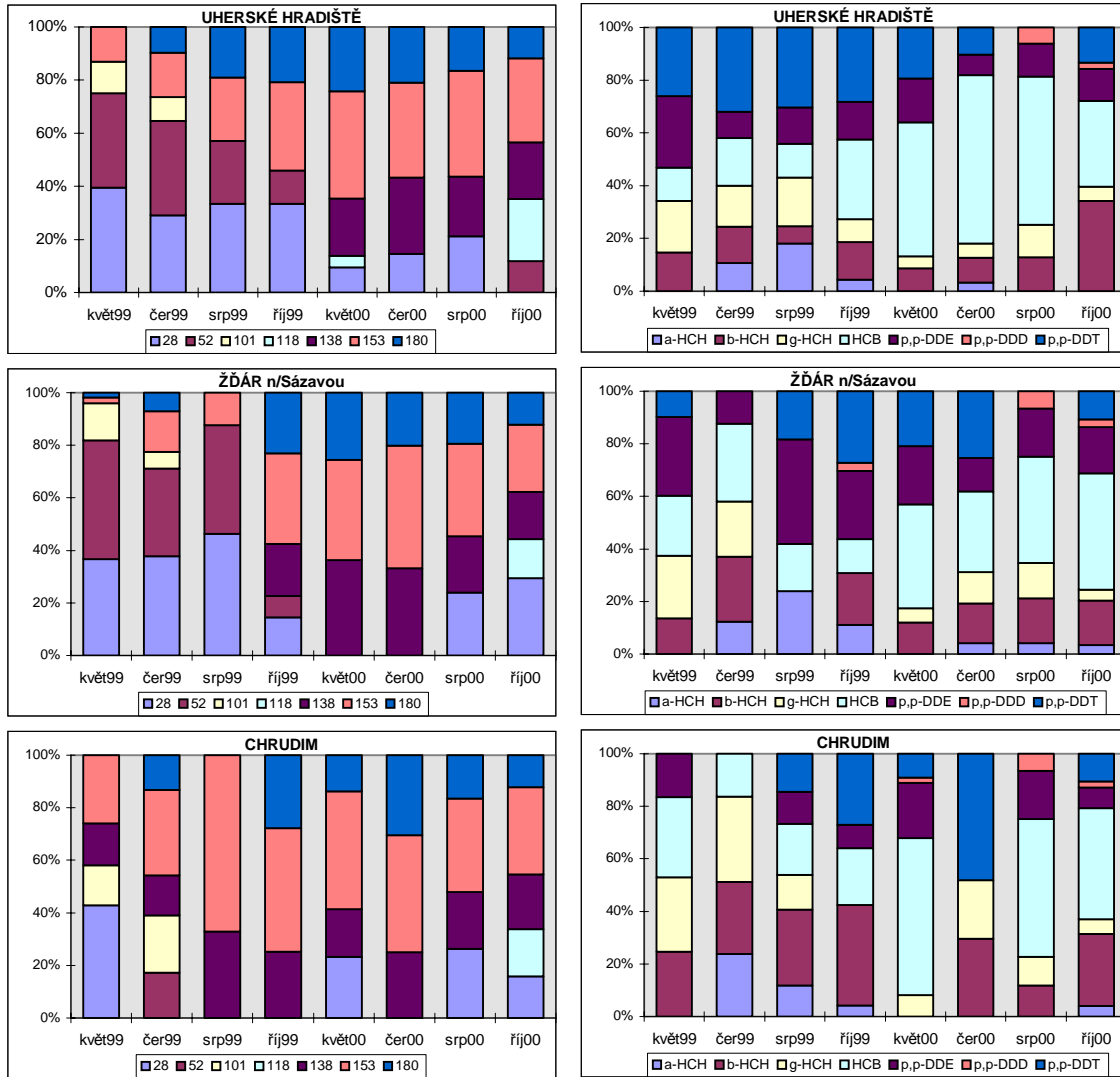
Obr. 28 Obsahy sumy izomerů HCH v mechu a jehličí, odebraných v komplexně sledovaných lokalitách v letech 1995-2000



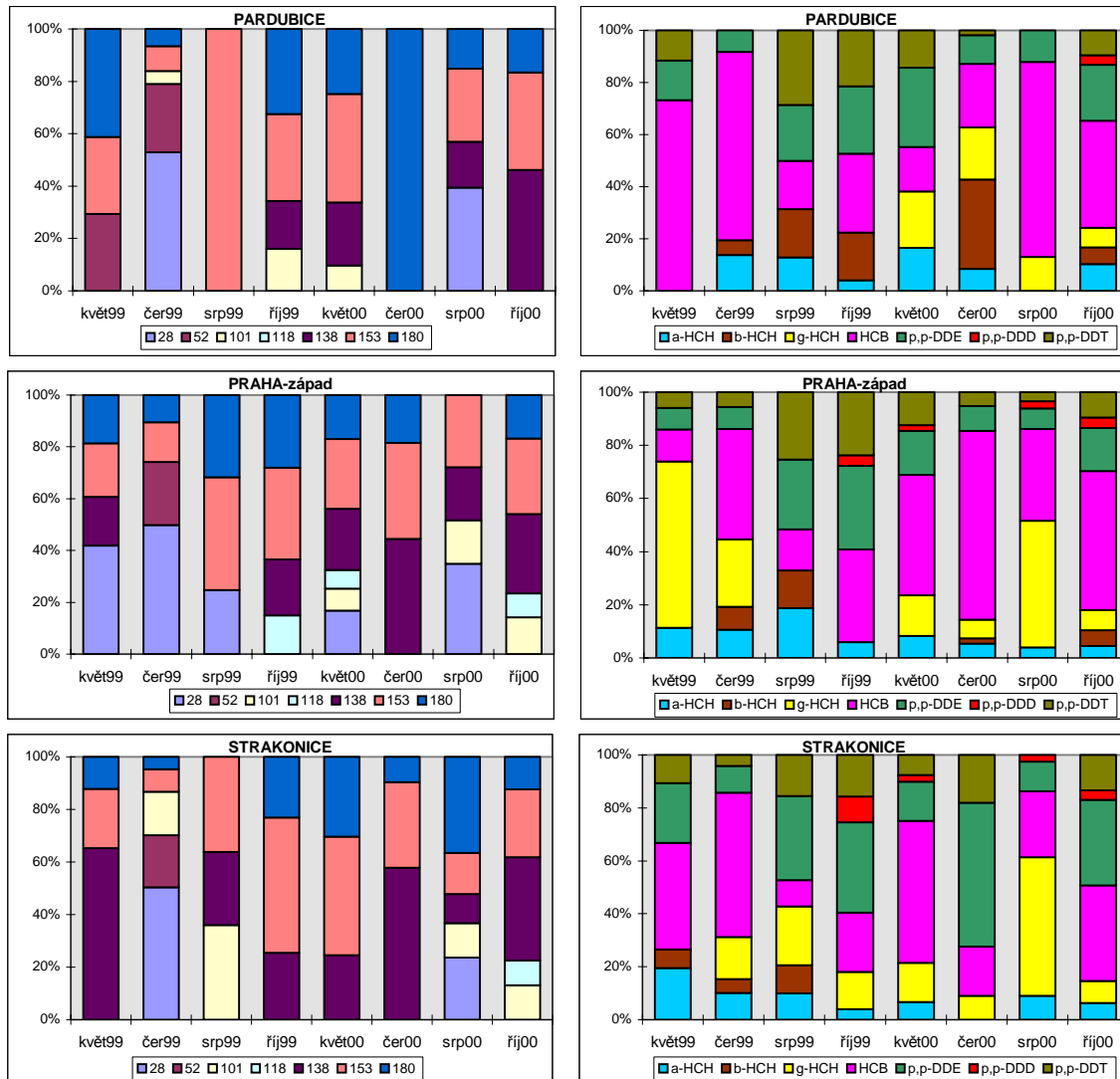
Obr. 29 Obsahy HCB v mechu a jehličí, odebraných v komplexně sledovaných lokalitách v letech 1995-2000



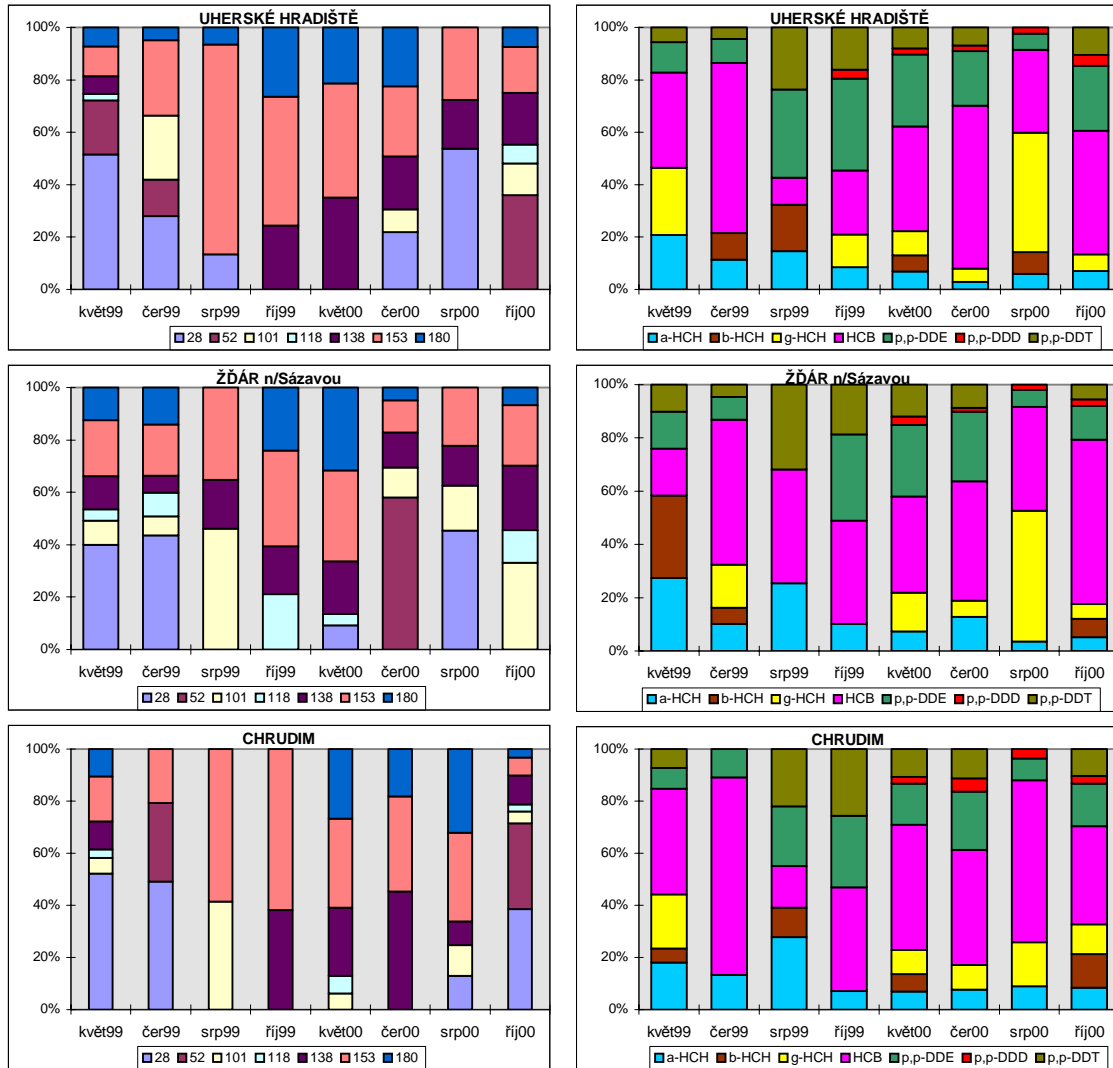
Obr. 30 Relativní zastoupení indikátorových PCB a OCP v mechu odebraném v komplexně sledovaných lokalitách v letech 1999-2000



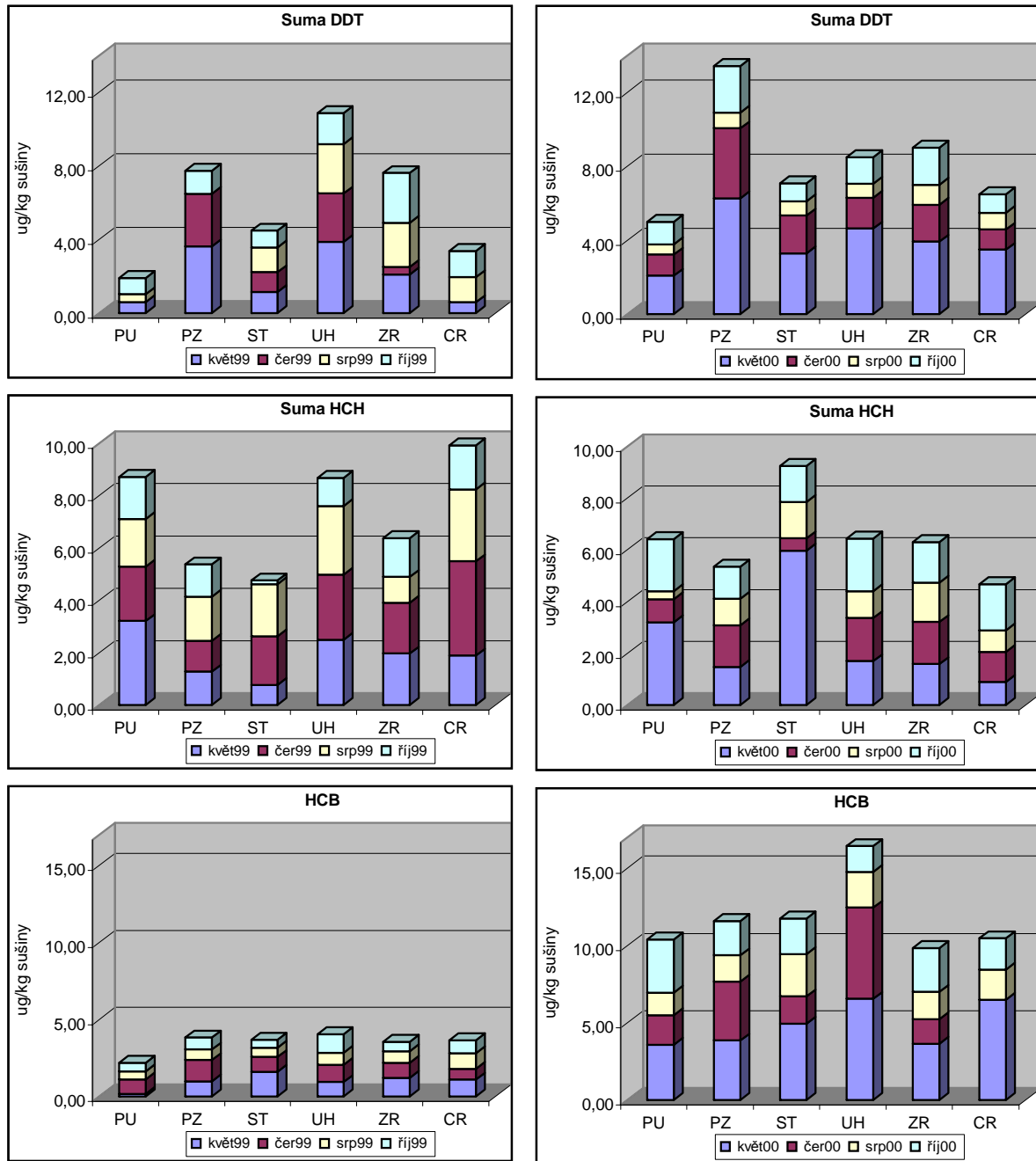
Obr. 30 pokračování



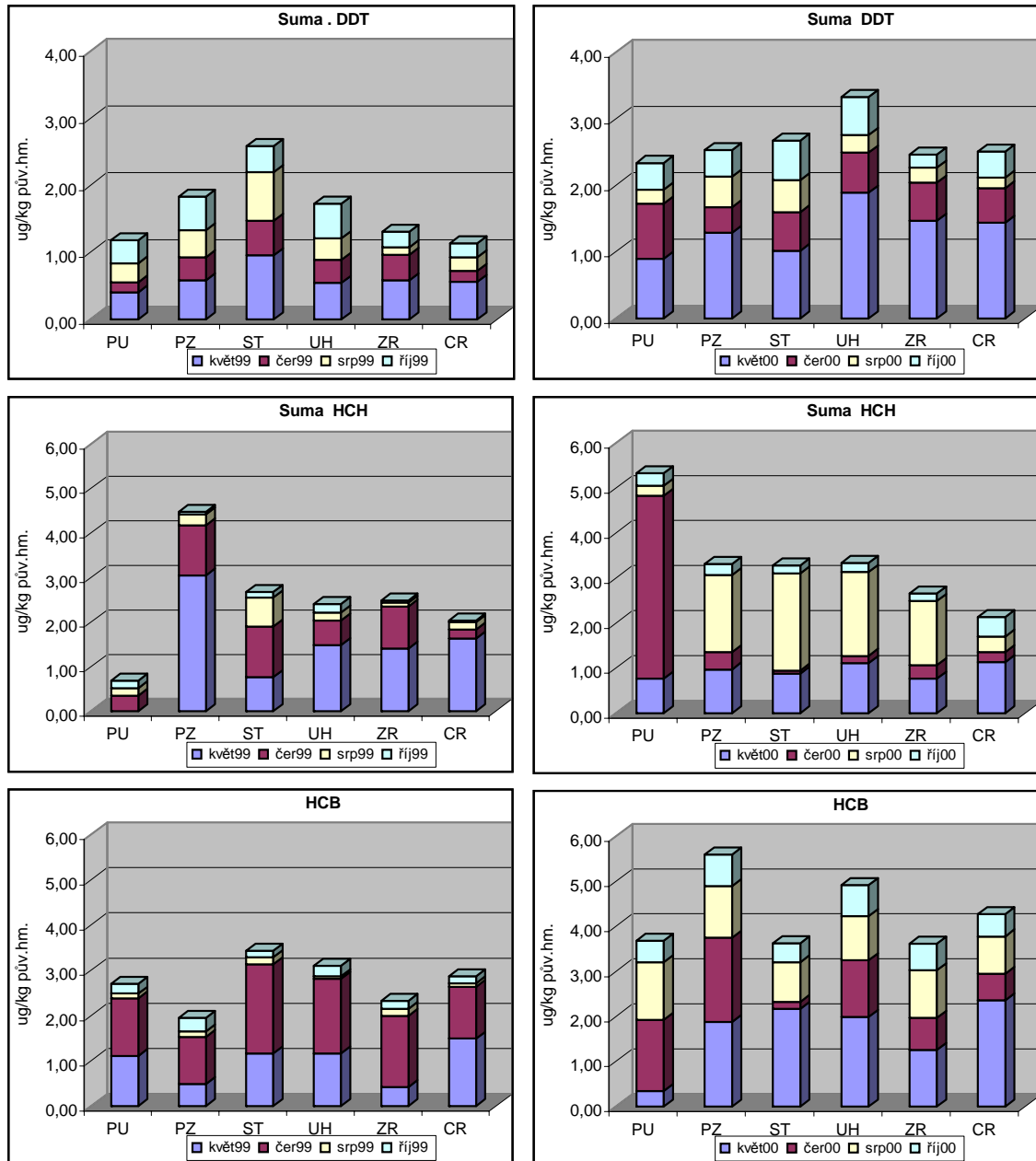
Obr. 31 Relativní zastoupení indikátorů PCB a OCP v jehličí odebraném v komplexních lokalitách v letech 1999-2000



Obr. 31 pokračování



Obr. 32 Změny obsahu OCP v mechu, odebraném v komplexních lokalitách v letech 1995-2000



Obr 33 Změny obsahu OCP v jehličí, odebraném v komplexních lokalitách v letech 1995-2000

4.2 POLYCYKLIČKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY V BIOTICKÝCH MATRICÍCH

Sledování zátěže ekosystému České republiky polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAH) bylo realizováno v letech 1995 - 2000 v rámci projektu "Hodnocení stavu životního prostředí: monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích". V průběhu let 1995 - 2000 byl získán soubor dat, na základě kterého byly nejen vytipovány oblasti ČR se zvýšenou zátěží ekosystému PAH, ale i vybrány vhodné rostlinné materiály s vysokou vypovídací hodnotou.

S přihlédnutím k poznatkům získaným v průběhu předchozí etapy došlo v rámci navazujícího projektu ("Vliv chemického znečištění životního prostředí na kontaminaci a kvalitu biotických složek ekosystému") k omezení počtu lokalit sledovaných pro posouzení zátěže terestrické složky ekosystému na tzv. komplexně odebírané lokality. Pro sledování obsahu PAH byly, na základě poznatků získaných v průběhu předchozího projektu, vybrány následující materiály - pšenice, pyl, trvalý travní porost (reprezentující objemná krmiva), jehličí, mech a atmosférická depozice.

Vzhledem k náročnosti analytického stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) bylo pro účely monitoringu vybráno 12 zástupců této skupiny ze 16-ti, které definuje US EPA jako prioritní polutanty – phenanthren (PHAN), anthracen (ANTR), fluoranthen (FLAN), pyren (PYR), benz[*a*]anthracen (BEAN), chrysen (CHR), benzo[*b*]fluoranthen (BEFLU), benzo[*k*]fluoranthen (BEFL), benzo[*a*]pyren (BEPYR), dibenz[*a,h*]anthracen (DIBEA), benzo[*ghi*]perylene (BEPER), indeno[1,2,3-*cd*]pyren (ICDP).

Výsledky sledování obsahu polycyklických aromatických uhlovodíků v různých typech rostlinných bioindikátorových matric používaných pro posouzení zátěže terestrického ekosystému organickými kontaminanty jsou uvedeny v dalších kapitolách.

4.2.1 Pšenice

Obr. 34, kde je znázorněna zátěž pšenice (*Triticum aestivum*, *T. durum*) PAH v jednotlivých lokalitách v letech 1995 – 2000 (odběry byly realizovány ve stadiu vegetační zralosti, obvykle v době od přelomu července a srpna až konce srpna), vypovídá nejen o konkrétních nálezech zjištěných v dané lokalitě v jednotlivých letech, ale také o rozdílech v kontaminaci PAH mezi jednotlivými lokalitami v rámci ČR. Klesající tendenci v kontaminaci PAH je možné vyzorovat v lokalitách BO a BV; v žádné ze sledovaných lokalit nebyla pozorována vzrůstající úroveň imisní zátěže PAH. Na základě **Obr. 34** a **35** je však možné identifikovat lokality s trvale nízkým či vysokým rozsahem kontaminace PAH. Mezi trvale nadprůměrně zatížené lokality patří SU, OL, OS, tedy oblast Severní Moravy a ZR, JH; naopak lokality s relativně nízkou zátěží (jako např. JC, BN) jsou zařazeny v první polovině grafu. Nálezy PAH v těchto lokalitách lze považovat za pozadové hodnoty kontaminace pšenice PAH v České republice. **Obr. 36** dále dokumentuje skutečnost, že právě v těchto lokalitách jsou dominantními ve spektru PAH polyaromáty s nižší molekulovou hmotností (3-jaderné). V lokalitách trvale zatížených je naopak zaznamenán nárůst 4-jaderných PAH, mezi kterými je zastoupen i BEAN, tedy látka s karcinogenním potenciálem. Výjimku tvoří lokalita CB, ve které bylo zaznamenáno podobné spektrum PAH jako v zatížených lokalitách. Důvodem je pravděpodobně přítomnost zdroje emitujícího podobné spektrum PAH jako v lokalitách s trvale vysokou zátěží, tedy PAH s vyšším karcinogenním potenciálem. Důležité je však poznamenat, že vzhledem k relativně nízkým hladinám, které jsou v pšenici nacházeny, může být interpretace hodnot ovlivněna vyšší nejistotou výsledků stanovení.

Pro ověření vlivu vzorkování na vypovídací hodnotu generovaných dat byly odběry pšenice realizovány duplicitně. Jak potvrdilo vyhodnocení nálezů PAH pomocí analýzy rozptylu, rozdíly mezi jednotlivými lokalitami byly významnější než uvnitř dané lokality (**Tab. XIX**).

Analýzou rozptylu bylo dále zjištěno, že rozdíl mezi jednotlivými odběry v jedné lokalitě v letech 1995 – 2000 není na hladině významnosti $\alpha_{0,05}$ významný, naopak mezi jednotlivými lokalitami byl rozdíl na této hladině prokázán.

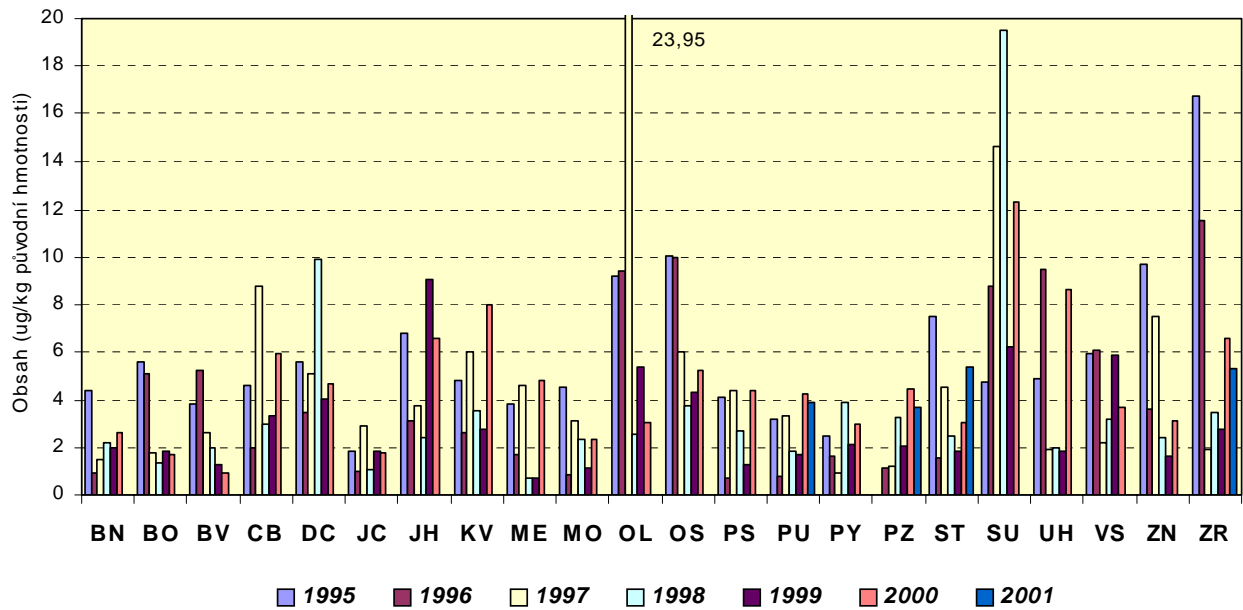
Tab. XVIII Členění PAH podle struktury

Počet jader	PAH
3	PHAN, ANTR
4	FLAN, PYR, BEAN, CHR
5,6	BEFLU, BEFL, BEPYR, DIBEA, BEPER, ICDP

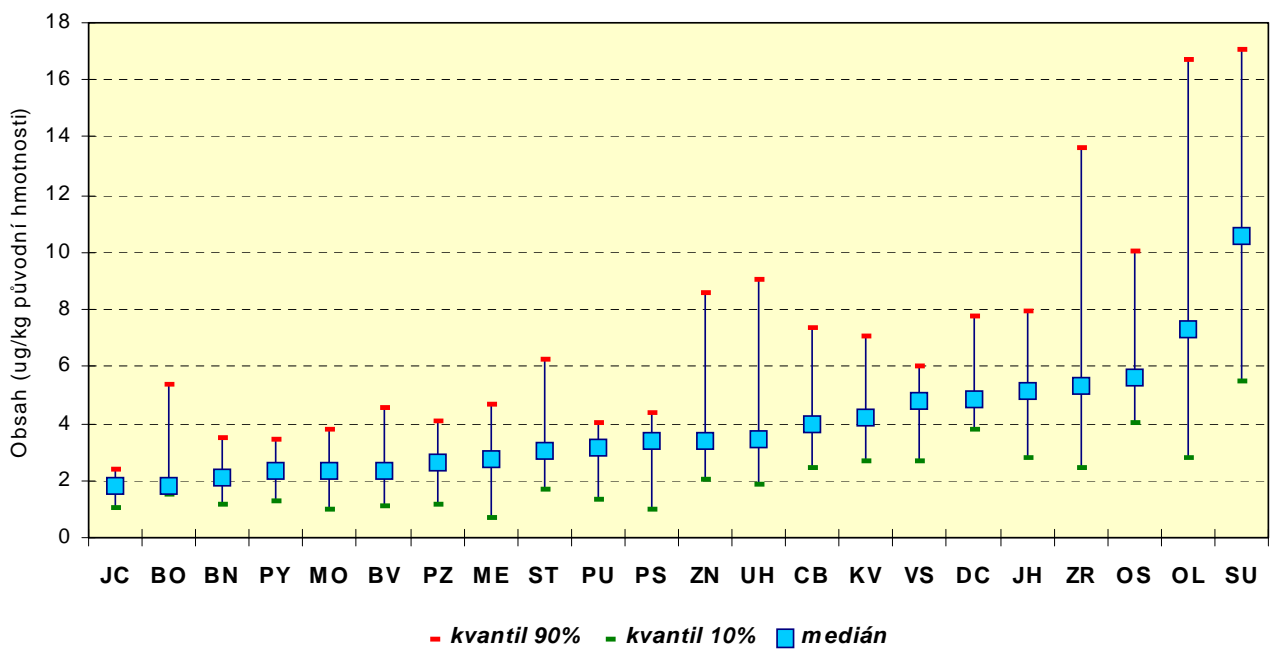
Tab. XIX Zhodnocení rozdílů v nálezech PAH duplicitních odběrů pšenice

	rozptyl	SS	df	MS	F	F _{krit}
rok 1995	mezi lokalitami	439,00	20	21,95	5,68	2,16
	v rámci lokality	73,41	19	3,86		
	Celkem	512,41	39			
rok 1996	mezi lokalitami	528,60	21	25,17	19,97	2,06
	v rámci lokality	27,73	22	1,26		
	Celkem	556,33	43			
rok 1997	mezi lokalitami	1146,78	21	54,61	1,05	2,06
	v rámci lokality	1139,93	22	51,81		
	Celkem	2286,70	43	31,58		
rok 1998	mezi lokalitami	663,11	21	6,50	4,86	2,06
	v rámci lokality	142,99	22			
	Celkem	806,10	43			
rok 1999	mezi lokalitami	181,70	21	8,65	1,51	2,06
	v rámci lokality	125,79	22	5,72		
	Celkem	307,49	43			
rok 2000	mezi lokalitami	295,57	21	14,07	1,86	2,06
	v rámci lokality	166,43	22	7,56		
	Celkem	462,00	43			

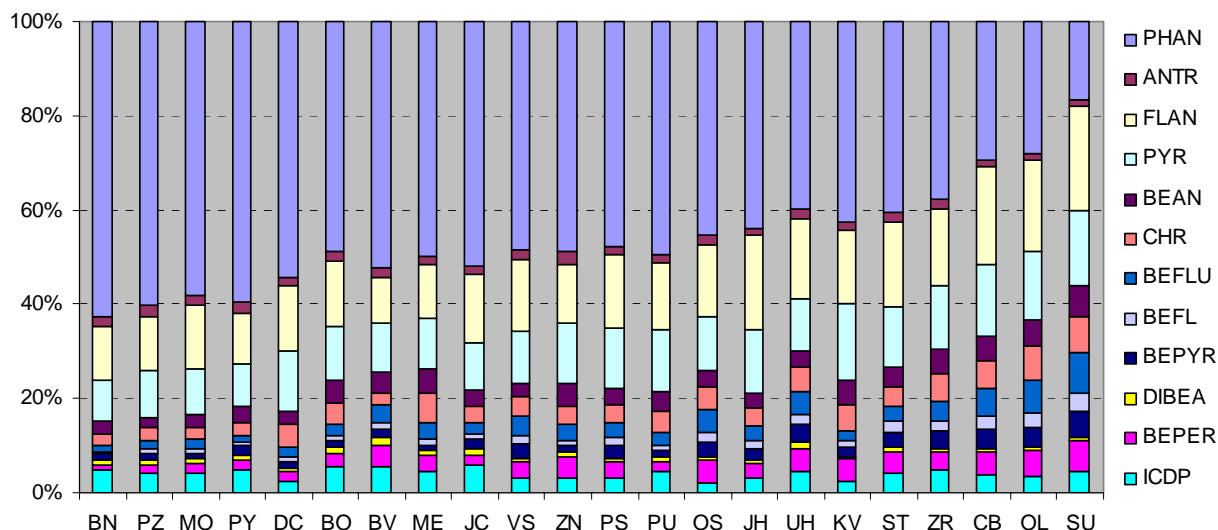
Vysvětlivky: SS – součet čtverců, df – počet stupňů volnosti, MS – průměr čtverců, F – hodnota kritéria (F-testu), F_{krit} – kritická hodnota kritéria



Obr. 34 Celkové obsahy PAH v pšenici ve 22 sledovaných lokalitách ČR v letech 1995 - 2001 a komplexně odebíraných lokalitách v roce 2001 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti)



Obr. 35 Celkové obsahy PAH v pšenici ve 22 sledovaných lokalitách ČR v letech 1995 - 2000 a komplexně odebíraných lokalitách v roce 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti, řazeno podle mediánu sumy PAH; úsečka značí kvantily 10 a 90 %)

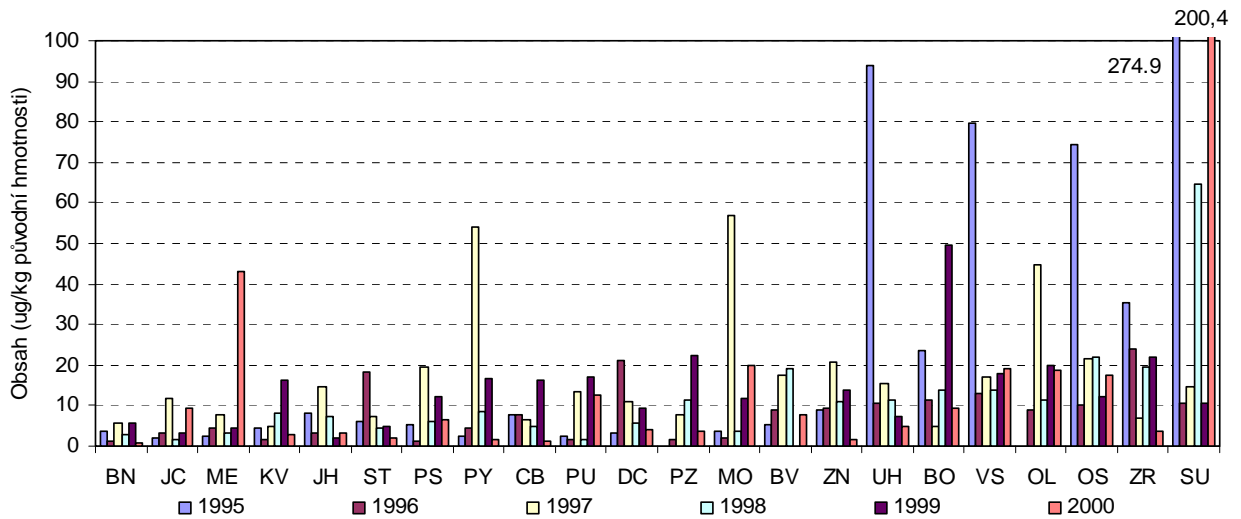


Obr. 36 Relativní zastoupení jednotlivých PAH v pšenici ve sledovaných 22 lokalitách ČR (agregovaná data 1995 – 2000, řazeno podle obsahu PHAN)

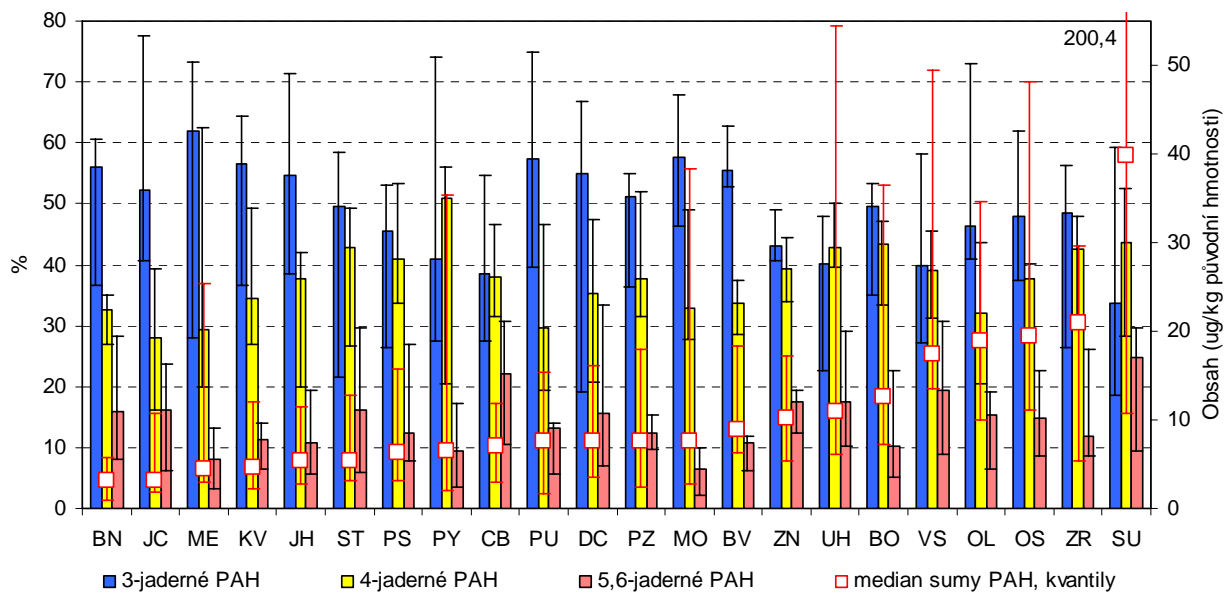
4.2.2 Olejniný

Nálezy PAH v olejninách (*Brassica napus* var. *Arvensis*) v rámci jednotlivých lokalit značně kolísají, korelace s nálezy PAH v pšenici nebyla prokázána (**Obr. 34** a **37**) (odběry byly realizovány ve stadiu vegetační zralosti, obvykle v době na přelomu července a srpna). Na základě porovnání nálezů PAH v olejninách a pšenici (**Obr. 35** a **38**) lze pouze konstatovat, že se lokalita BO zařadila mezi lokality s vyšší zátěží oproti nálezům v pšenici, u lokality KV bylo naopak zaznamenáno výraznější snížení kontaminace a i změna poměru v relativním zastoupení PAH. Důvodem mohou být výkyvy v imisní zátěži matric vzhledem k tomu, že se doby odběrů plně nepřekrývají. Ze získaného souboru dat se opět vyčleňuje pouze lokalita SU s trvale vysokou kontaminací PAH a extrémními nálezy z celého souboru dat a dále lokality OL a OS. Je zajímavé, že i v případě této matrice je, stejně jako u pšenice, zaznamenáno v lokalitě CB a dále u lokalit PY a UH podobné zastoupení jednotlivých skupin PAH jako v trvale zatížených lokalitách. I když, jak vyplývá z **Obr. 36** a **39**, v případě olejnin není rozdíl mezi relativním zastoupením PAH v lokalitách s rozdílnou úrovní zátěže tak výrazný jako u pšenice (spektrum PAH je v rámci ČR podobné). Stejně jako u pšenice nebyl analýzou rozptylu mezi jednotlivými odběry (1995 – 2000) v jedné lokalitě na hladině významnosti $\alpha_{0,05}$ prokázán rozdíl; rozdíly zjištěné mezi jednotlivými lokalitami byly významnější než uvnitř dané lokality (v tomto případě mezi jednotlivými lety).

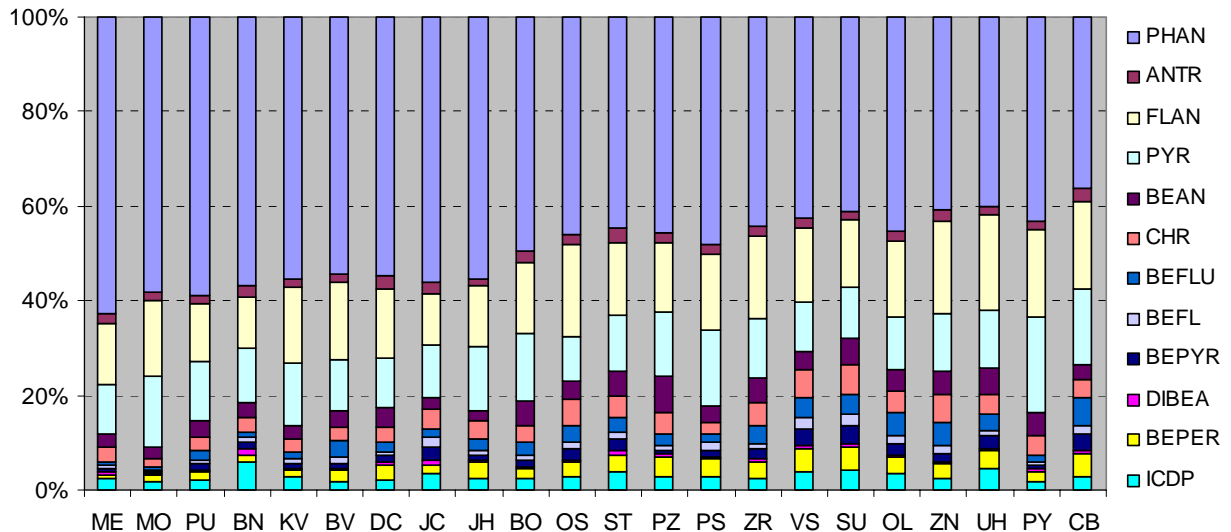
Významný vliv na úroveň hladin PAH zjištěných v olejninách (ale i obilovinách) může mít také přítomnost nečistot anorganického původu (prach, půda) ve vzorku. Na základě studie provedené na Ústavu chemie a analýzy potravin, VŠCHT Praha, byl zjištěn mezi původním a v laboratoři přečištěným vzorkem řepkového semene statisticky významný rozdíl v hladinách všech sledovaných skupin PAH ($\alpha_{0,05}$). Příspěvek mechanicky oddělených pevných částic ke kontaminaci vzorků řepkového semene polyaromáty činil v průměru 36 % pro lehké PAH, 55 % pro BEAN a CHR a 64 % pro těžké PAH. Omytí již dočištěných semen vodou přineslo statisticky významné snížení pouze u lehkých PAH, asi na 70 % původního obsahu.



Obr. 37 Celkové obsahy PAH v olejninách ve 22 sledovaných lokalitách ČR v letech 1995 – 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti, řazeno podle mediánu sumy PAH)



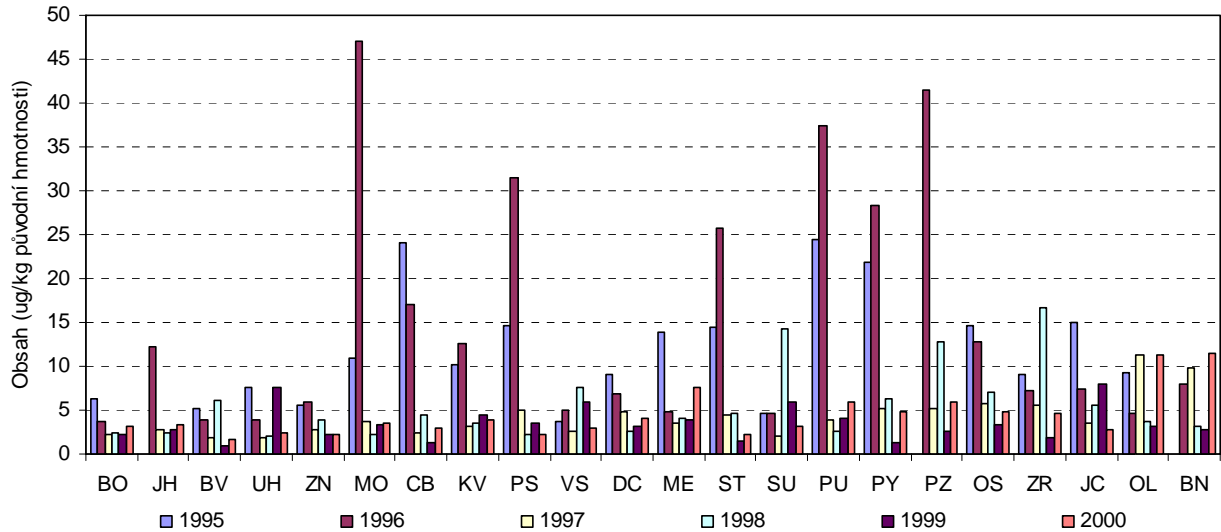
Obr. 38 Porovnání zátěže olejnin PAH v jednotlivých lokalitách ČR: agregovaná data 1995 – 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti, relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH, kvantily 10% a 90%, řazeno podle mediánu sumy PAH)



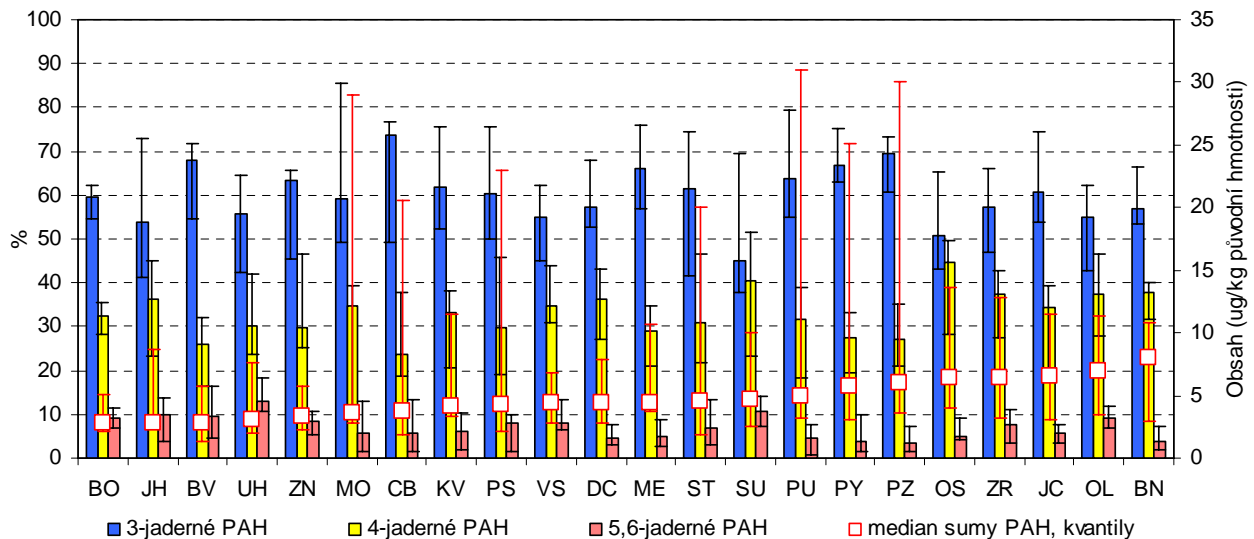
Obr. 39 Relativní zastoupení jednotlivých PAH v olejninách ve sledovaných 22 lokalitách ČR (agregovaná data 1995 – 2000, řazeno podle obsahu PHAN)

4.2.3 Jablka

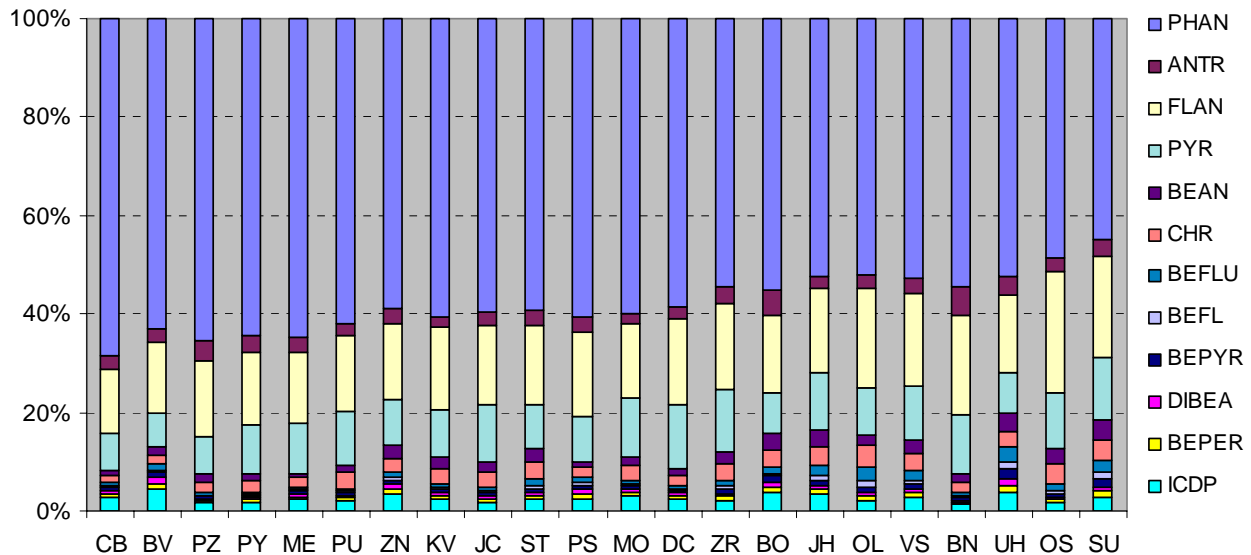
Stejně jako v případě olejnin, i u jablek nálezy PAH v některých lokalitách meziročně značně kolísají (**Obr. 40**) (odběry byly realizovány ve stadiu vegetační zralosti, obvykle v době na přelomu září a října). Medián nálezů PAH za hodnocené období 1995 – 2000 se pohybuje ve všech sledovaných lokalitách na téměř stejné úrovni, takže je možné říci, že zjištěné hodnoty představují pozadřovou zátěž ČR v této matici (**Obr. 41**). Ani relativní zastoupení jednotlivých PAH ve spektru se v jednotlivých lokalitách výrazně neliší, je možné zaznamenat snad pouze změnu poměru v relativním zastoupení jednotlivých skupin PAH v trvale zatížených lokalitách SU a OS (nárůst 4-jaderných PAH) (**Obr. 41** a **42**). V relativním zastoupení jednotlivých PAH ve všech sledovaných lokalitách dominují těžké PAH – phenanthren, anthracen, fluoranthen a pyren. Značný rozsah sorpce lehkých PAH zřejmě souvisí s relativně vysokým obsahem povrchových vosků, což umožňuje snazší přechod těchto PAH z plynné fáze atmosféry do povrchových vrstev plodu. Hladký povrch jablek naopak není zřejmě vhodný pro zachycení pevných částic z ovzduší s deponovanými vícejadernými PAH. Předpoklad, že tato matrice vzhledem ke svému voskovitému a relativně velkému povrchu bude představovat vhodný nástroj pro účely monitorování zátěže ekosystému, se bohužel nepotvrdil (vypovídací schopnost této matrice není dostatečná). S relativně nízkými nálezy PAH roste samozřejmě i chyba analytického stanovení. Analýzou rozptylu bylo potvrzeno zjištění o téměř stejné úrovni zátěže této matrice PAH v celé České republice; ani mezi jednotlivými odběry (1995 – 2000) v jedné lokalitě a ani mezi jednotlivými lokalitami nebyl na hladině významnosti $\alpha_{0,05}$ prokázán významný rozdíl.



Obr. 40 Celkové obsahy PAH v jablkách ve 22 sledovaných lokalitách ČR v letech 1995 – 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti, řazeno podle mediánu PAH)



Obr. 41 Porovnání zátěže jablek PAH v jednotlivých lokalitách ČR: agregovaná data 1995 – 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti, relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH, kvantily 10% a 90%, řazeno podle mediánu sumy PAH)



Obr. 42 Relativní zastoupení jednotlivých PAH v jablkách ve sledovaných 22 lokalitách ČR (agregovaná data 1995 – 2000, řazeno podle obsahu PHAN)

4.2.4 Objemná krmiva

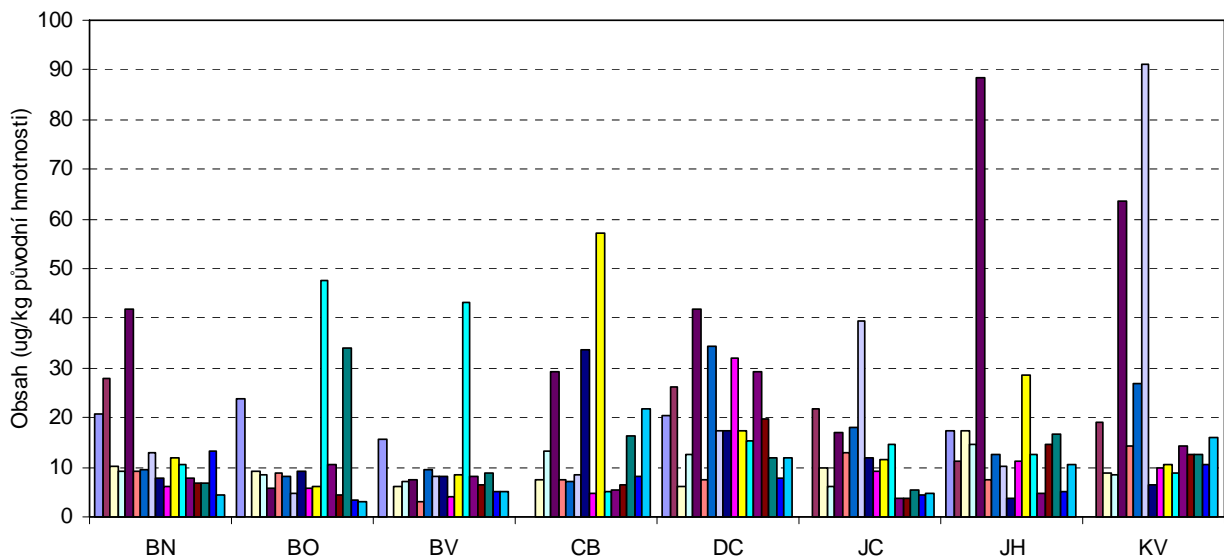
Objemná krmiva (vojtěška, jetel) (*Medicago sativa*, *Trifolium pratense*) se z dlouhodobého pohledu jeví jako matrice vhodná k posouzení zátěže jednotlivých lokalit PAH vzhledem k možnosti jejich opakovaného vzorkování v jednom vegetačním období (od roku 1996 byly odebírány tři seče, v průběhu května až srpna). Srovnatelnost dat generovaných v jednotlivých vzájemně si odpovídajících sečích je však limitována nejen možnými rozdíly v meteorologických podmínkách v době odběru, ale zejména rozdílnou dobou odběru vzorků. Zjištěné nálezy tak mohou dokumentovat pouze momentální úroveň zátěže lokality v době odběru.

Z **Obr. 44**, kde jsou znázorněny nálezy PAH v objemných krmivech v letech 1995 - 2000, vyplývá, že nejvyšší nálezy ze všech tří odběrů jsou ve většině lokalit nacházeny v odběru třetím. Také analýzou rozptylu bylo zjištěno, že existuje rozdíl mezi nálezy PAH v I., II. a III. odběru na hladině významnosti $\alpha_{0,05}$. Důvody mohou být různé, ale jako nejprůhlednější se zdá být vysvětlení právě již zmíněných rozdílů v teplotě ovzduší a objemu srážek v době odběru. Také delší interval mezi jednotlivými odběry by mohl být důvodem zvýšených hladin PAH u III. odběru vzhledem k tomu, že tato poslední seč je většinou na poli „ponechána“ po dobu delší (cca o 14 dnů) než seče předcházející. Analýzou rozptylu bylo dále zjištěno, že rozdíly mezi nálezy PAH ve vzorcích odebraných ve druhé seči v jednotlivých letech a stejně tak ve třetí nebyly zjištěny jako významné, pouze u první seče lze říci, že mezi odběry v jednotlivých letech byl rozdíl zaznamenán. Obsah sušiny v analyzovaných materiálech se pohyboval od 15 do 25 %.

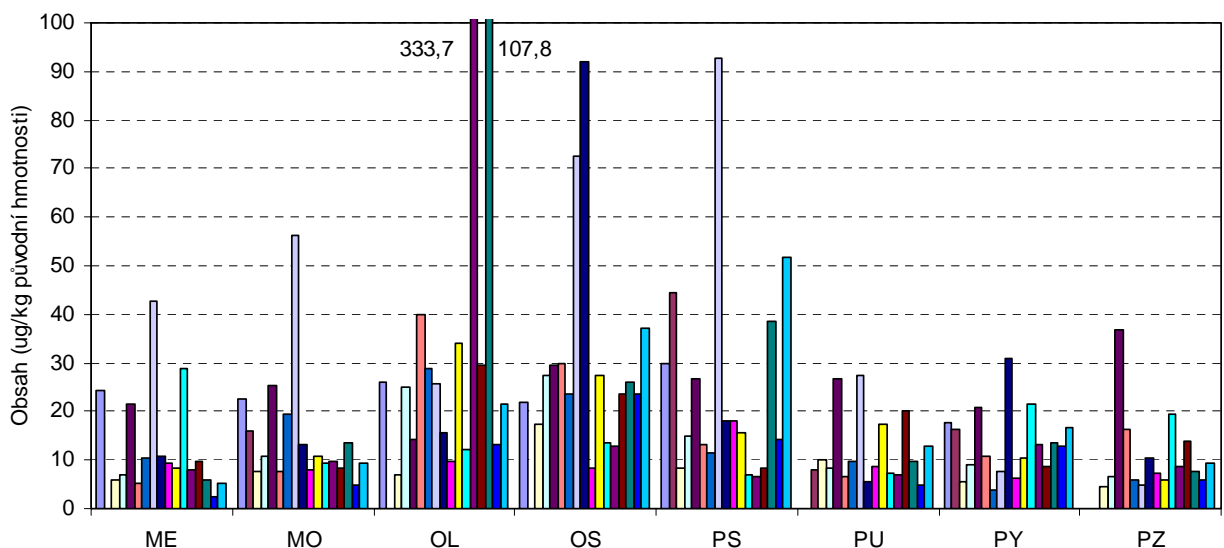
Z **Obr. 46**, který dokumentuje relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH ve sledovaných lokalitách, vyplývá, že ve spektru PAH v objemných krmivech oproti pšenici, olejinám a jablkům převládají polyaromáty 4jaderné. Je to zřejmě dáno rozdílným mechanismem sorpce (kombinace sorpce PAH z plynné fáze atmosféry se sorpcí z deponovaných částic). V trvale kontaminovaných lokalitách (OL, SU, VS) dochází s vyššími nálezy PAH k výraznější změně v poměru sledovaných PAH, tedy ke zvýšení obsahu 5,6-jaderných PAH na úkor 3-jaderných PAH. Toto zjištění, stejně jako v případě dříve diskutovaných matric (pšenice, olejniny) opět napovídá na přítomnost trvalého a nezávislého zdroje kontaminace PAH v těchto lokalitách. V lokalitách ZN a UH, ve kterých

byla tato změna také zaznamenána, byla příčinou pravděpodobně přítomnost zdroje emitujícího ve zvýšené míře PAH s vyšší molekulovou hmotností.

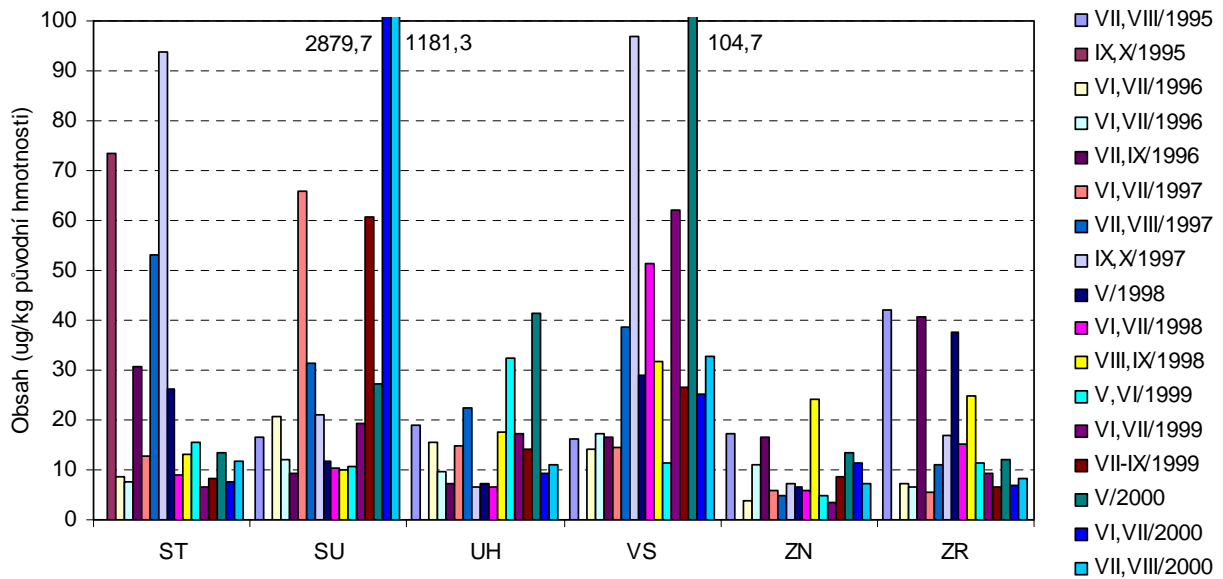
I přesto, že kontaminace objemných krmiv PAH v jednotlivých lokalitách kolísá, je možné vytipovat lokality s vyšší (OL, OS, VS, SU, UH) či trvale nízkou (BV, BN, PU, ZN) zátěží (**Obr. 45**). Obsah PAH v lokalitách s trvale nízkou zátěží pravděpodobně představuje pozadřové hodnoty kontaminace objemných krmiv PAH v České republice. Pozitivní trend v poklesu zátěže je možné zaznamenat v lokalitách JC, ME, MO, ST a ZR, negativní v lokalitě SU (vzhledem k extrémním nálezům v roce 2000).



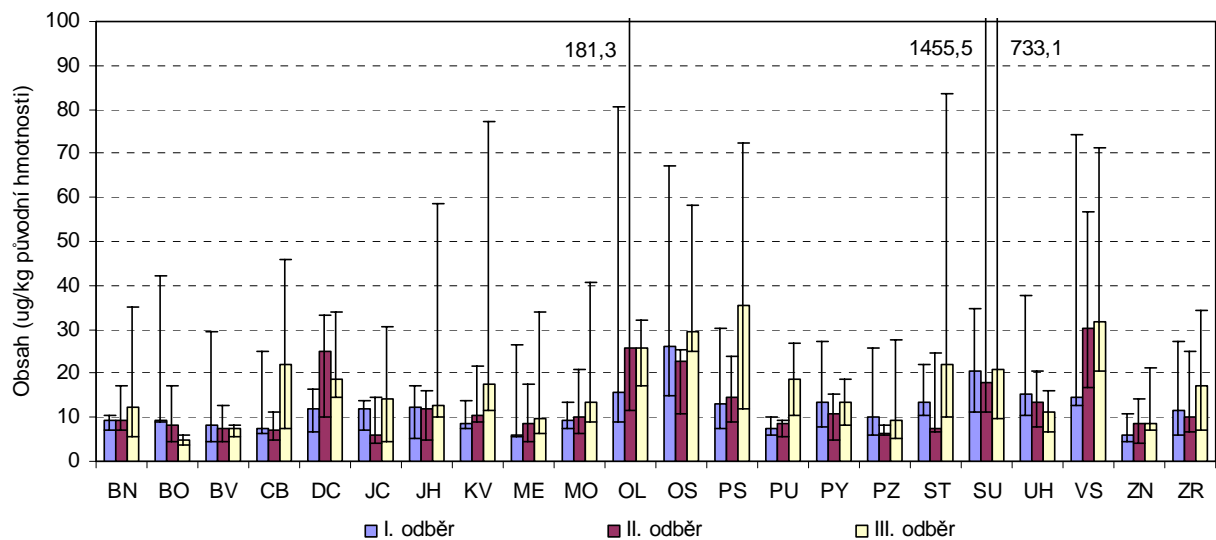
Obr. 43 Celkové obsahy PAH v objemných krmivech ve 22 sledovaných lokalitách ČR v letech 1995 – 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti)



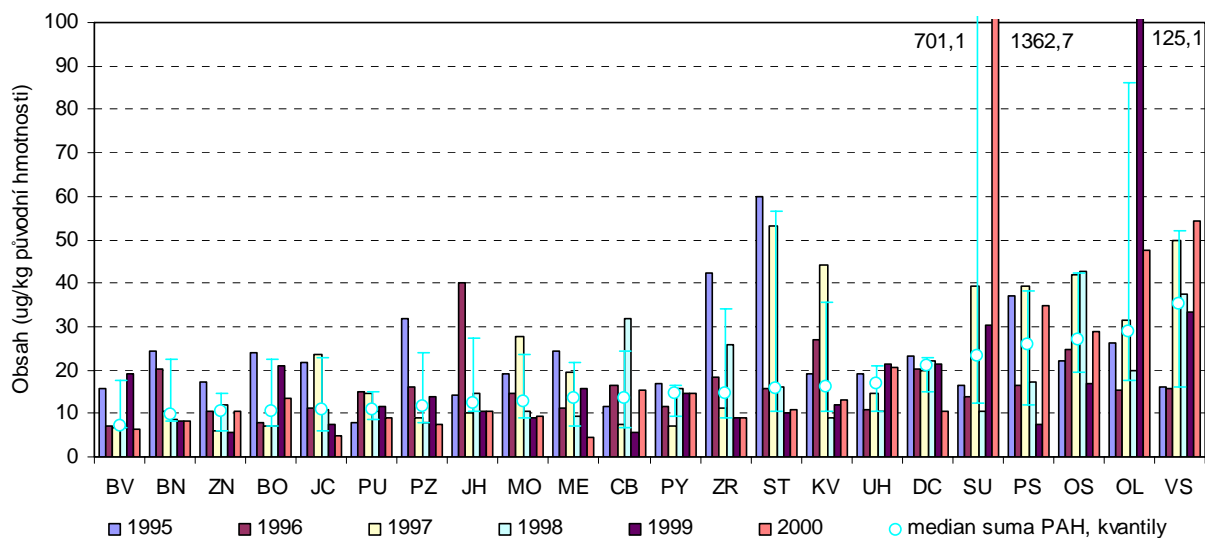
Obr. 43 – pokračování 1 Celkové obsahy PAH v objemných krmivech ve 22 sledovaných lokalitách ČR v letech 1995 – 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti)



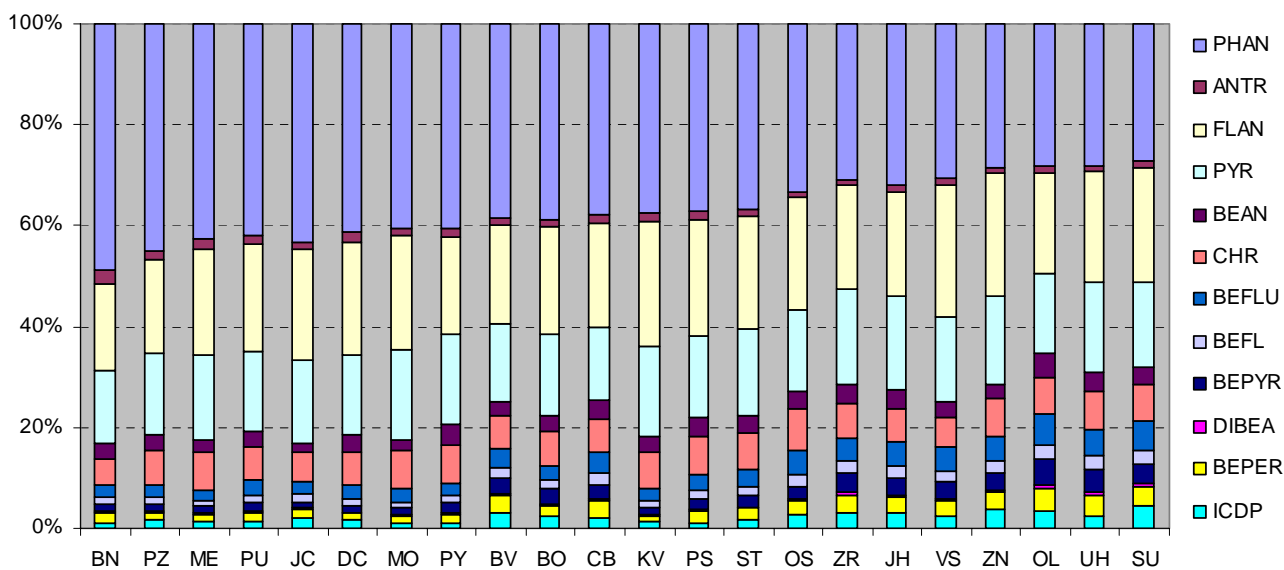
Obr. 43 – pokračování 2 Celkové obsahy PAH v objemných krmivech ve 22 sledovaných lokalitách ČR v letech 1995 – 2000 (hodnoty v µg/kg původní hmotnosti)



Obr. 44 Porovnání zátěže objemných krmiv PAH v jednotlivých odběrech ve sledovaných lokalitách ČR: agregovaná data 1996 – 2000 (hodnoty v µg/kg původní hmotnosti, medián, kvantily 10% a 90%)

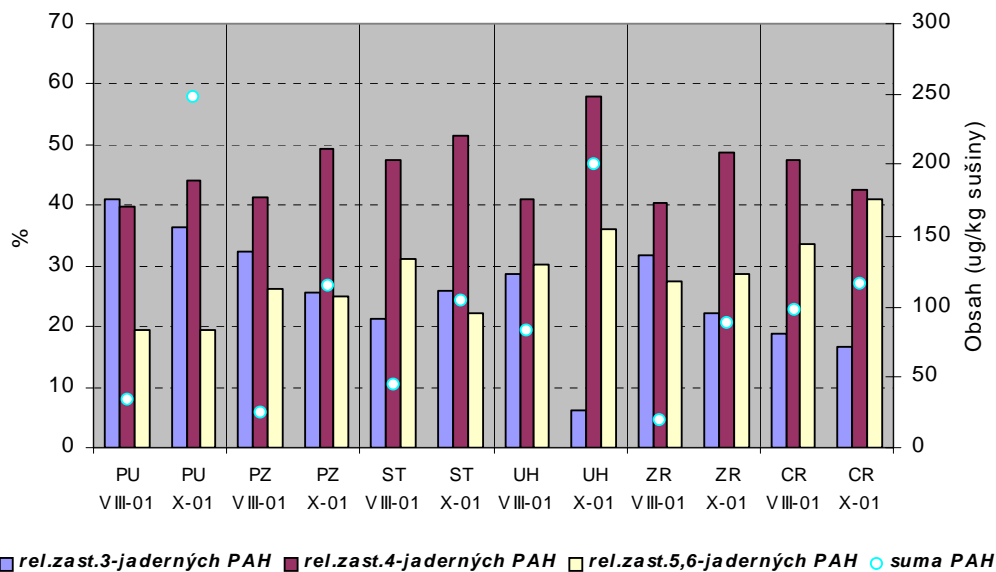


Obr. 45 Porovnání průměrné zátěže objemných krmiv PAH v jednotlivých lokalitách ČR: agregovaná data 1995 – 2000 (hodnoty v $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti, medián, kvantily 10% a 90%, řazeno podle mediánu sumy PAH)



Obr. 46 Relativní zastoupení jednotlivých PAH v objemných krmivech ve sledovaných 22 lokalitách ČR (agregovaná data 1995 – 2000, řazeno podle obsahu PHAN)

V roce 2001 byla objemná krmiva (vojtěška a jetel), vzhledem k potřebě harmonizace odběrů vzorků a s přihlédnutím k občasným obtížím se získáním daného vzorku ve vybraných lokalitách, nahrazena trvalým travním porostem. Na základě paralelních odběrů provedených v tomto roce v 6ti komplexně odebíraných lokalitách byla prokázána podobná vypovídací schopnost těchto dvou matic, a to jak z hlediska nálezů PAH, tak i relativního zastoupení jednotlivých látek této skupiny. Nálezy a zastoupení jednotlivých skupin PAH v travním porostu v roce 2001 jsou uvedeny na **Obr. 47**.



Obr. 47 Celkové obsahy PAH a relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH v trvalém travním porostu v komplexně sledovaných lokalitách ČR a referenční lokalitě Chrudim v roce 2001

4.2.5 Rostlinné bioindikátory – pyl , mech a jehličí

Sezónní bioindikátory - Pyl

Stejně jako v případě objemných krmiv, byly i odběry směsného pylu realizovány v rámci každého roku opakovaně (v roce 1995 jednou, v letech 1996 –1997 dvakrát a 1998 – 2001 třikrát) s cílem postihnout případné změny v zátěži lokality v průběhu jarních a letních měsíců. Na místě je opět třeba zdůraznit, že srovnatelnost dat generovaných v jednotlivých, vzájemně si odpovídajících odběrech je limitována možnými rozdíly v meteorologických podmínkách v době odběru, a také rozdílnou dobou odběru vzorků. Zjištěné nálezy tak mohou pouze dokumentovat aktuální úroveň zátěže lokality v době odběru. Do celkového hodnocení nebyly zařazeny výsledky získané z odběru pylu v září roku 1995 vzhledem k době odběru, neodpovídající datům odběrů v následujících letech.

Odebrané vzorky pylu mohou vypovídat o zátěži lokality o průměru zhruba 5 km (dolet včelstev v okruhu jejich stanoviště), což by odpovídalo ploše až cca 20 km². Sběrná činnost včel se však přesto obvykle soustřeďuje na plochu menší, o rozloze řádově od několika stovek m² až do 2 km². Včely tak zachovávají tzv. věrnost místu. Nálet včel může být ovlivněn i meteorologickými podmínkami a orografií (tvarem terénu). Pahorkovitá nebo dokonce kopcovitá krajina a nepříznivé letové podmínky včelám dolet na delší vzdálenost může znemožnit. Vedle toho včela zachovává i tzv. věrnost druhu květu. V praxi to znamená, že včela navštěvuje určitý druh květu (rostliny) tak dlouho, až odkvete a nemůže již poskytovat potřebnou potravu. Z uvedených důvodů je pyl maticí, kterou je možné, při znalosti místních poměrů, využít pro sledování kontaminace lokality s poměrně přesně vymezenou plochou.

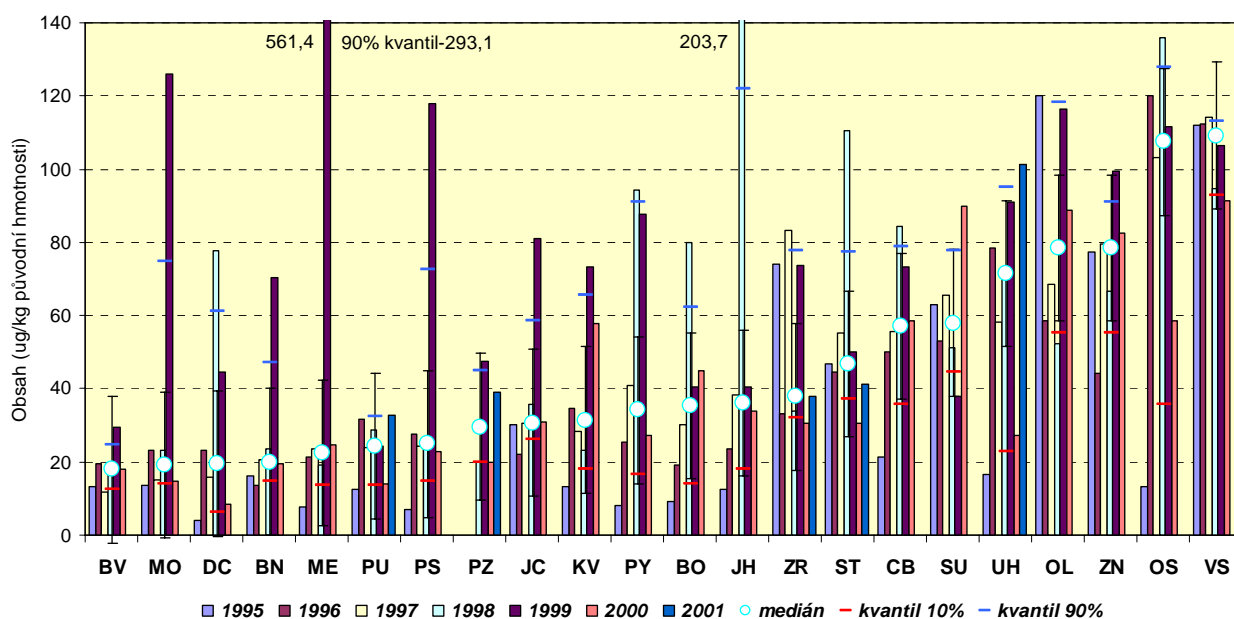
V této matici, kterou tvoří - vedle bílkovin, volných aminokyselin, cukrů, minerálních látek, vitamínů a aromatických látek - i poměrně vysoký podíl lipidů (mono-, di- a triacylglyceroly, volné mastné kyseliny a steroly), jsou nacházeny zejména 4-jaderné PAH. V tom se tato matrice liší od pšenice, olejin a jablek. Převládajícím mechanismem sorpce PAH

do pylu je stejně jako v případě objemných krmiv kombinace přestupu PAH z plynné části atmosféry a z částic, zachycených na povrch matrice.

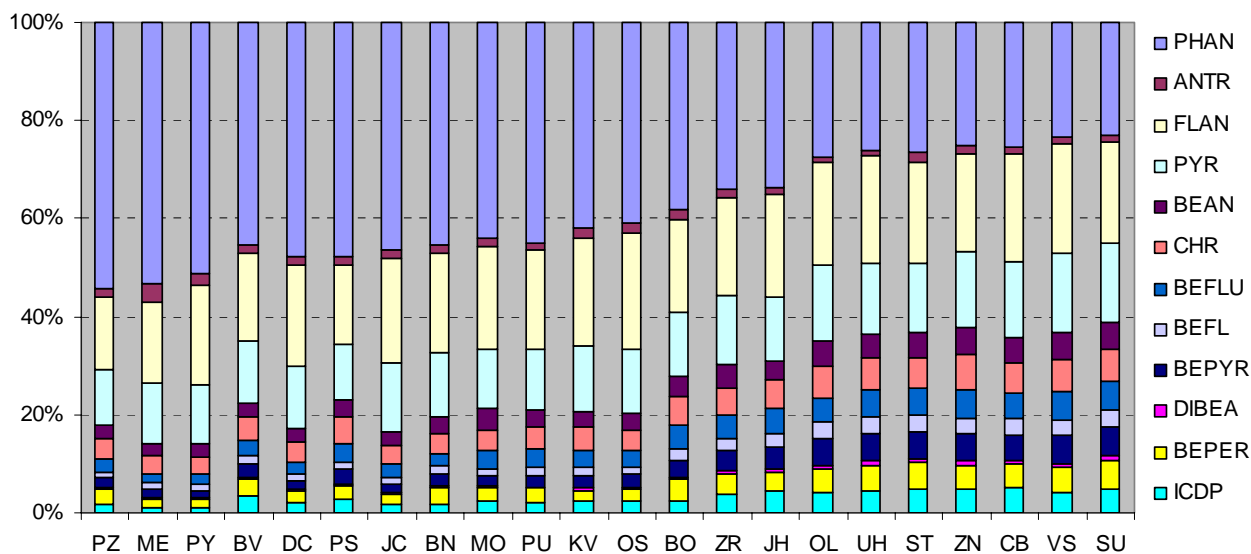
Z **Obr. 48**, kde jsou znázorněny jak průměrné nálezy PAH ve sledovaných lokalitách v jednotlivých letech, tak mediány, vyplývá, že se ze sledovaných lokalit vyčleňují stejně jako u ostatních matric (pšenice, olejin, jablek, objemných krmiv) trvale zatížené lokality VS, OS, OL a UH. Vzhledem k tomu, že kontaminace PAH v jednotlivých lokalitách značně kolísá, je opět možné, v rámci celého souboru dat, pouze vytipovat lokality s trvale nízkou (BV, PU) či vysokou zátěží (VS). Ani o jedné ze sledovaných lokalit není možné říci, že by v ní docházelo k výraznému trendu v poklesu či nárůstu kontaminace pylu PAH.

Analýzou rozptylu na hladině významnosti $\alpha_{0,05}$ nebyl prokázán rozdíl mezi nálezy PAH v prvním, druhém a třetím odběru.

V lokalitách, ve kterých byla v rámci získaného souboru dat pro matici pyl zjištěna nejvyšší míra zátěže (VS, ZN, UH, OL, SU a CB) převládaly ve spektru PAH převážně polyaromáty s vyšší molekulovou hmotností. Tento trend byl zaznamenán i u objemných krmiv, což dokumentuje, že tyto dvě matrice disponují podobnou vypovídací schopností pro posouzení zátěže prostředí PAH. Průměrné relativní zastoupením jednotlivých PAH ve sledovaných maticích jen potvrzuje závěr (**Obr. 49**), že ve více zatížených lokalitách převládají mezi sledovanými PAH analyty čtyř- a vícejaderné.



Obr. 48 Porovnání průměrné zátěže pylů PAH v jednotlivých lokalitách ČR, agregovaná data 1996 – 2001 (hodnoty v µg/kg původní hmotnosti, medián, kvantily 10% a 90%, řazeno podle mediánu sumy PAH)



Obr. 49 Relativní zastoupení jednotlivých PAH v pylech ve sledovaných 22 lokalitách ČR (agregovaná data 1996 – 2000, řazeno podle obsahu PHAN)

Celoročně dostupné rostlinné bioindikátory - mech, jehličí

Zdravotní stav lesů je obecně ovlivněn různými stresovými faktory – klimatickými, biotickými a chemickými, zejména kontaminací oxidy síry a dusíku a jiných anorganických a organických toxických látek, mezi nimi i perzistentními organickými polutanty. V České republice představují smrkové lesy přibližně 75 % z celkového zalesnění, ovšem jejich vitalita je velmi malá (72 % lesů je poškozených). Vzhledem k tomu, že celková plocha osázená smrkovými porosty je zhruba dvakrát větší v porovnání s ostatními stromy, depozice polutantů i účinek znečištění se uplatňuje v mnohem větší míře a může tak vážně ohrozit celý lesní ekosystém. Lesní porost však z právě tohoto důvodu může sloužit jako indikátor kontaminace atmosféry nejen anorganickými, ale i perzistentními organickými polutanty.

Využití bioindikátorových rostlin pro sledování kontaminace ekosystému může poskytovat informace, které mají obdobný charakter jako data získaná pomocí běžně používaných vzorkovacích technik (např. při aktivním odběru ovzduší), případně tato doplňují.

Rostlinné matrice typu "mech" a "jehličí" představují, vhodné pasivní vzorkovače pro monitorování kontaminace atmosféry PAH (ale i jinými organickými látkami - polychlorovanými biphenyly, organochlorovými pesticidy aj.). Pro účely projektů byly v letech 1995 – 2001 využívány jehličí smrku obecného (*Picea abies*) a mech (*Pleurosum schreberi*, popř. *Hylocomium splendens*), jako zástupci celoročně dostupných bioindikátorů.

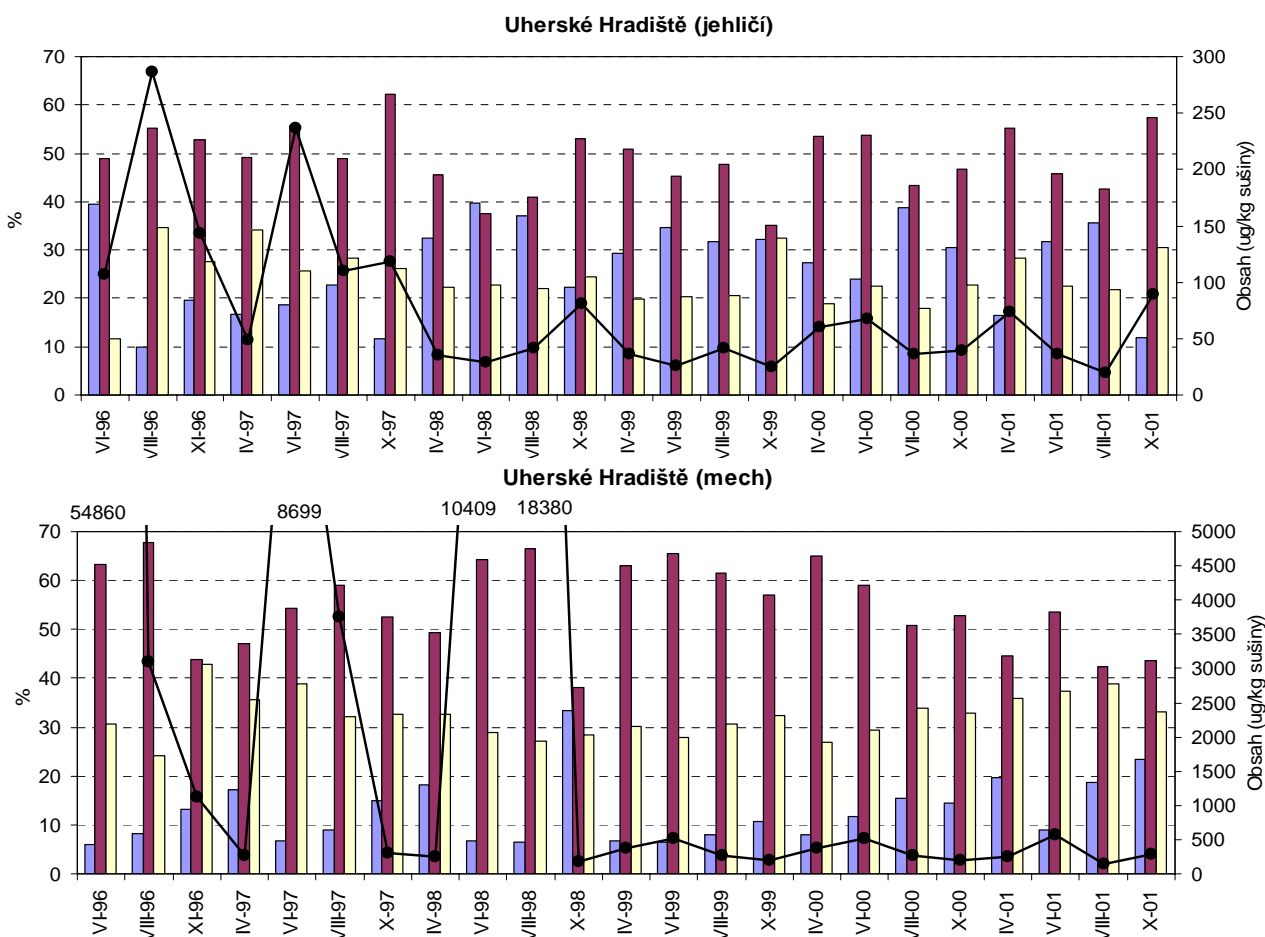
Jehličí má díky relativně vysokému obsahu povrchových lipidů – vosků (esterů s dlouhým řetězcem, polyesterů a parafinů) předpoklad ke zvýšené sorpci PAH z parní fáze atmosféry, tj. tzv. „lehčích“ (nízemolekulárních PAH); záchyt pevných částic a tudíž podíl vícejaderných PAH je oproti mechu, na kterém jsou díky členitosti povrchu a téměř žádným voskům sorbovány zejména částice, nižší.

Výhoda zde diskutovaných rostlinných „stálezelených“ matric spočívá zejména v možnosti jejich vzorkování v průběhu celého roku (prakticky podle potřeby). Na **Obr. 50** jsou na příkladu jedné z komplexně odebíraných lokalit – Uherské Hradiště, dokumentovány časové trendy v nálezech PAH získaných pomocí těchto bioindikátorů v rámci čtyř odběrů prováděných v 16. (duben), 24. (červen), 32. (srpen) a 40. (říjen) týdnu roku.

Z uvedených závislostí jsou velmi dobře patrné rozdíly v „odezvěch“ porovnávaných matic, a to nejen pokud se jedná o spektrum sledovaných PAH, ale i o časový průběh jejich koncentračních změn. Je nutné upozornit na skutečnost, že srovnávané bioindikátory nereagují synchronně na epizodní výkyvy v rozsahu kontaminace atmosféry PAH. Na základě hladin PAH zjištěných v mechu a jehličí v komplexně odebíraných lokalitách není možné jednoznačně konstatovat, zda je některá z těchto lokalit více či méně zatížena PAH. Také porovnáním nálezů PAH v komplexně odebíraných lokalitách a referenční lokalitě Chrudim (odběrové místo Svatouch) nelze říci, že by se tato lokalita výrazně odlišovala od ostatních sledovaných lokalit. Pozitivní je zjištění, že v porovnání s extrémními nálezy pozorovanými v letních měsících v letech 1996 - 1998, došlo v lokalitě Uherské Hradiště v letech 1999 - 2001 ke snížení hladin PAH v mechu na úroveň nacházenou v ostatních komplexně odebíraných lokalitách.

Z Obr. 50 vyplývá i rozdíl v zastoupení jednotlivých PAH v mechu a jehličí. Vzhledem k různým mechanismům sorpce popsaným v předcházejícím textu, v mechu převládají spíše čtyř- a vícejaderné PAH, v jehličí tří- a čtyřjaderné.

Díky vyšším absolutním hodnotám nálezů PAH je obecně nejistota výsledků stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v mechu a jehličí lepší (menší analytická chyba) v porovnání např. se zemědělskými plodinami, což umožňuje přesnější porovnání dat.



Obr. 50 Celkové obsahy PAH a relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH v mechu a jehličí v jedné z komplexně sledovaných lokalit ČR – Uherské Hradiště - v letech 1996 - 2001 (hodnoty v µg/kg sušiny)

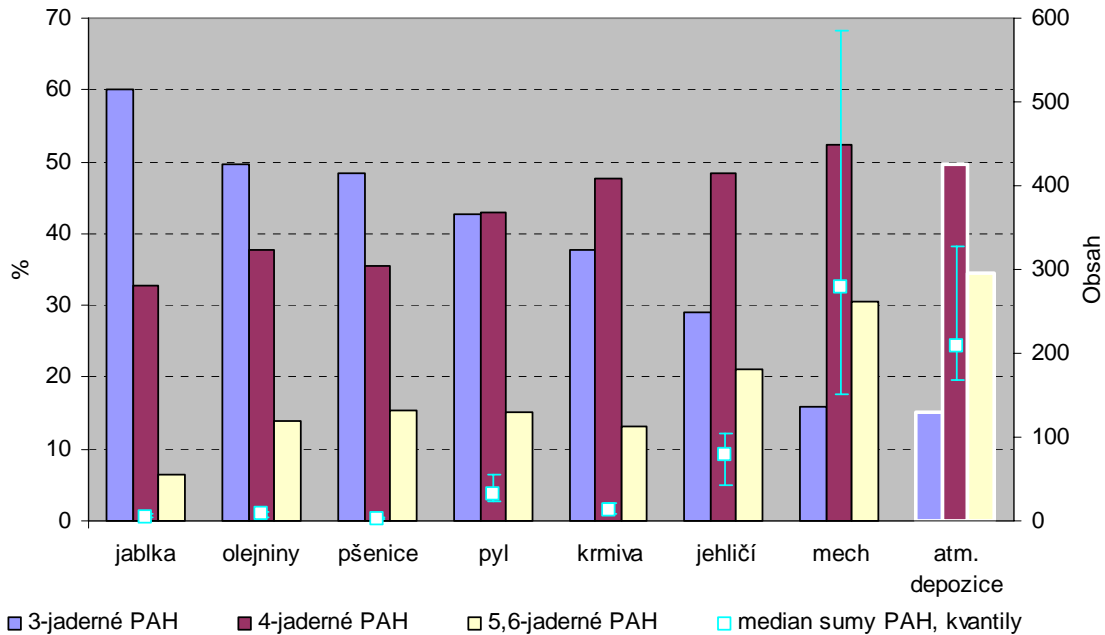
4.2.6 Celkové zhodnocení výsledků získaných analýzou PAH v odebíraných maticích

S rostoucí molekulovou hmotností jednotlivých PAH (rostoucím počtem jader) úzce souvisí parametry ovlivňující mobilitu těchto látek v prostředí – K_{OW} , těkavost a rozpustnost ve vodě, které klesají s rostoucím počtem jader. Stav, ve kterém jsou PAH přítomny v atmosféře, je funkcí klimatických podmínek (tj. teploty ovzduší, UV-záření, přítomností reaktivních polutantů, např. ozonu), fyzikálně-chemických vlastností látky za daných okolností a charakteristikami sorpčního povrchu. Profily PAH emitované do prostředí mohou být dále ovlivněny podmínkami spalování a transformací v různých mediích (např. atmosférickými reakcemi). Obecně, těkavější dvou- a tříjaderné PAH existují primárně v plynné fázi atmosféry a jeví tendenci k depozici do rostlin prostřednictvím plynné (přímá absorpce) a/nebo mokré depozice. Méně těkavé pěti- a šestijaderné PAH jsou spíše deponovány na povrch rostlin ve formě vázané na částice prostřednictvím mokré a suché depozice. Pro látky s těkavostí mezi těmito dvěma skupinami (např. čtyřjaderné PAH) je distribuce mezi plynnou fází a částice závislá na teplotě a jejich depozice je ovlivněna jak mokrou, tak suchou depozicí v plynné formě i vázané na částice.

Na **Obr. 51** jsou znázorněny obsahy a relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH zjištěné ve sledovaných maticích ve formě agregovaných dat z let 1995 – 2000. Nejnižší obsahy sledovaných analytů byly zjištěny v jablkách, olejninách a pšenici, nejvyšší pak v mechu a atmosférické depozici. Větší plocha krmiv, jehličí a mechu dovoluje vyšší úroveň sorpce, s čímž souvisí vyšší absolutní nálezy a samozřejmě také snižování nejistoty analytického stanovení. Tato vybrané rostlinné matrice se tedy jeví vhodné pro monitorování kontaminace prostředí.

Relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH v odebíraných maticích odpovídalo rozdílnému charakteru povrchů a předpokládaným mechanismům přestupu PAH z okolního prostředí do bioindikátoru. U materiálů s voskovitým povrchem (jablka) převažují ve spektru sledovaných PAH analyty s nižší molekulovou hmotností, solubilizované ve vosku přímo z ovzduší. Podobné spektrum PAH bylo zjištěno i u olejnin a pšenice, tedy u matic, u kterých vzhledem k jejich hladkému povrchu nedochází k záhytu pevných částic s "těžšími" PAH. Naopak, matrice s členitým povrchem (mech) zachytávají na svém povrchu zejména atmosférické částice, na kterých jsou deponovány výšejaderné PAH. U krmiva, pylu a jehličí odpovídá relativní zastoupení jednotlivých PAH kombinaci obou mechanismů příjmu.

Nálezy získané v rámci jedné lokality pro jednotlivé matrice dokumentují jejich rozdílnou vypovídací schopnost za podmínek identické imisní zátěže. Odebírané matrice, resp. pasivní vzorkovače, se liší nejen v celkových obsazích PAH, ale i v jejich relativním zastoupení ve směsi. Na příkladu lokality s relativně nízkou (BN) a vysokou (VS) zátěží lze pomocí sledovaných matic dokumentovat průběh kontaminace a zastoupení PAH v jednotlivých odběrech v letech 1995 – 2000 (**Obr. 52 a 53**). V lokalitě VS, kde byly zjištěny v monitorovaném období relativně vyšší absolutní nálezy PAH, je u všech sledovaných biotických matic zřetelný nárůst čtyř- a vícejaderných PAH v porovnání s jejich zastoupením v lokalitě BN. Z uvedených grafů je dále zřejmé, že matrice nereagují v odpovídajících sledovaných obdobích synchronně (komplementárně) na kontaminaci ovzduší, což opět potvrzuje závěr o nutnosti využití různých typů bioindikátorů při sledování kontaminace ekosystému a potřebné harmonizaci odběrů.



Obr. 51 Relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH a jejich obsah ve sledovaných maticích, agregovaná data 1995 – 2000 (obsah v $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{rok}$ - atm. depozice a $\mu\text{g}/\text{kg}$ původní hmotnosti - ostatní matrice, medián, kvantily 10% a 90%, relativní zastoupení jednotlivých skupin PAH)

Na základě sum obsahů PAH získaných pro sledované matrice v jednotlivých lokalitách v letech 1995 – 2000 byl spočten tzv. index zátěže. Lokalitě s nejnižší hodnotou sumy PAH v dané matici a roce bylo přiděleno číslo 1, nejvyšší pak číslo odpovídající počtu vzorkovaných lokalit. Poté byl pro danou matici v určité lokalitě vypočten aritmetický průměr indexů zátěže ($I_{matrice, lokalita}$) na základě hodnot přiřazených v jednotlivých letech 1995 - 2000,

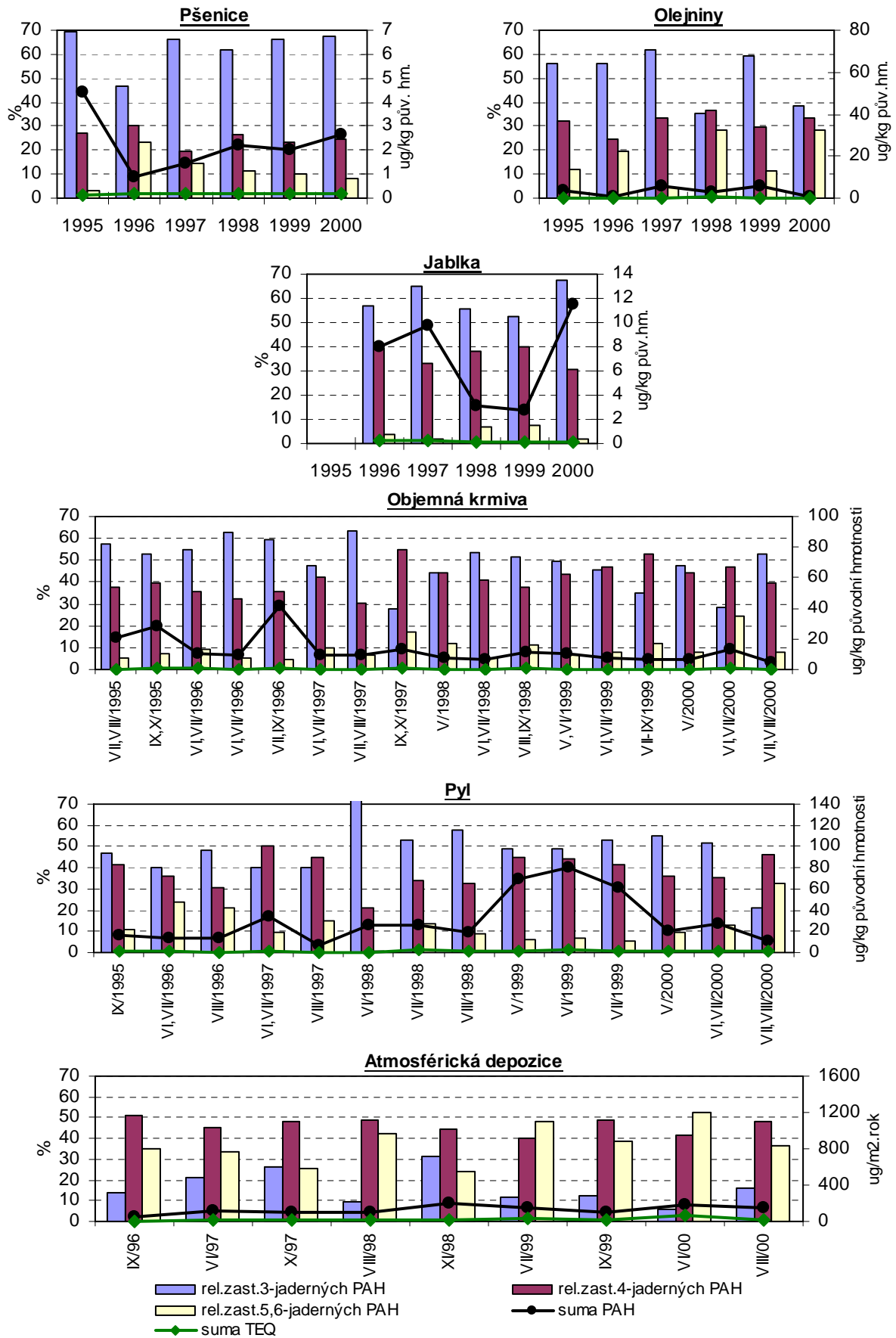
$$I_{matrice, lokalita} = \frac{I_{95} + I_{96} + I_{97} + I_{98} + I_{99} + I_{2000}}{n}$$

kde n je počet odběrů. **Obr. 54** zřetelně ilustruje, že vypovídací schopnost jednotlivých matic není zcela identická, z nálezů pro jednu ze sledovaných matic tedy nelze objektivně usuzovat na relativní stupeň zátěže dané lokality PAH

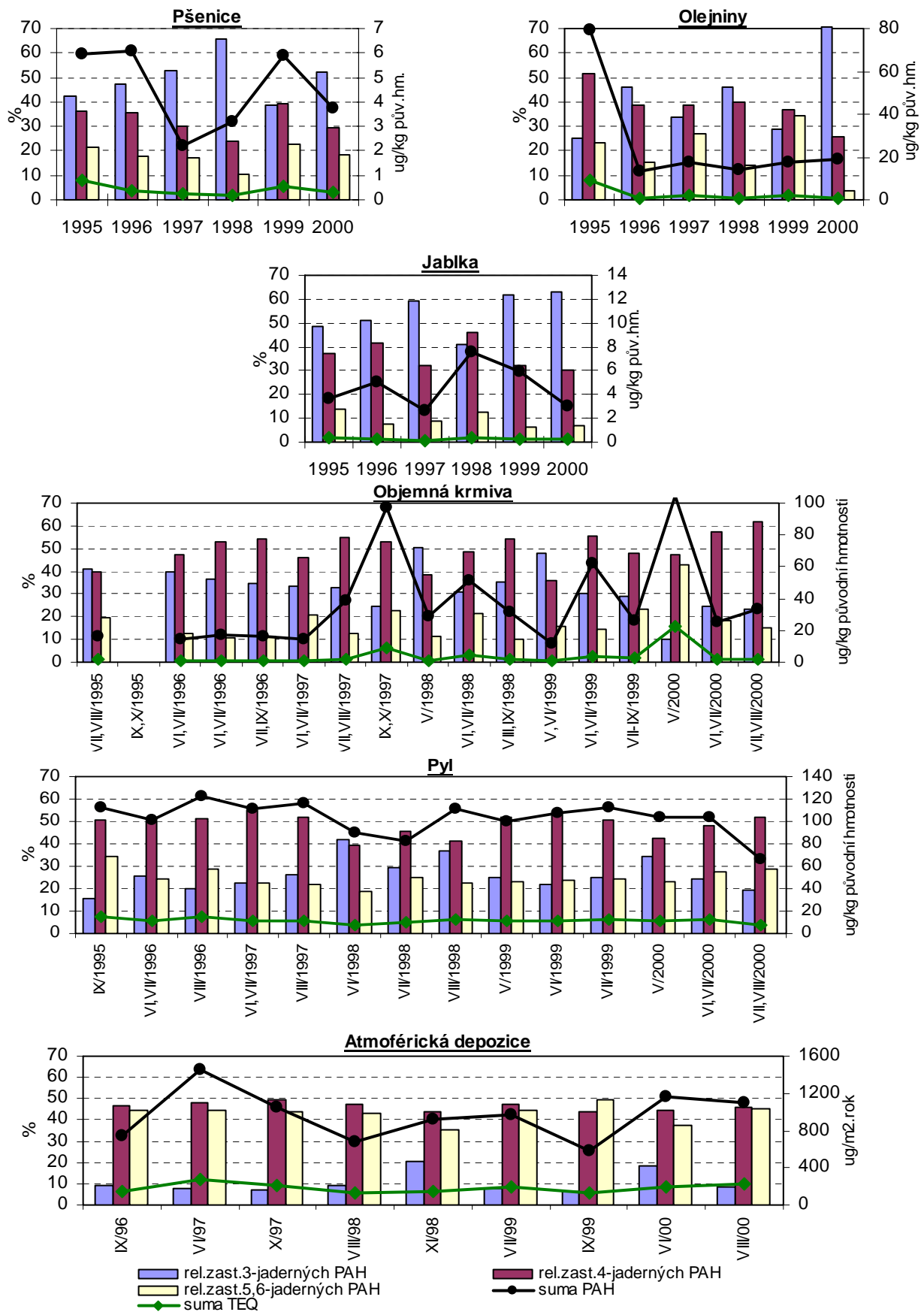
Celkový index zátěže v dané lokalitě ($I_{lokalita}$) byl poté vypočten jako aritmetický průměr indexů zátěže získaných pro biotické matrice za jednotlivé roky 1995 – 2000 ($I_{matrice, lokalita}$) (**Obr. 55**),

$$I_{lokalita} = \frac{I_{pšenice} + I_{olejniny} + I_{jablka} + I_{krmiva} + I_{pyl}}{m}$$

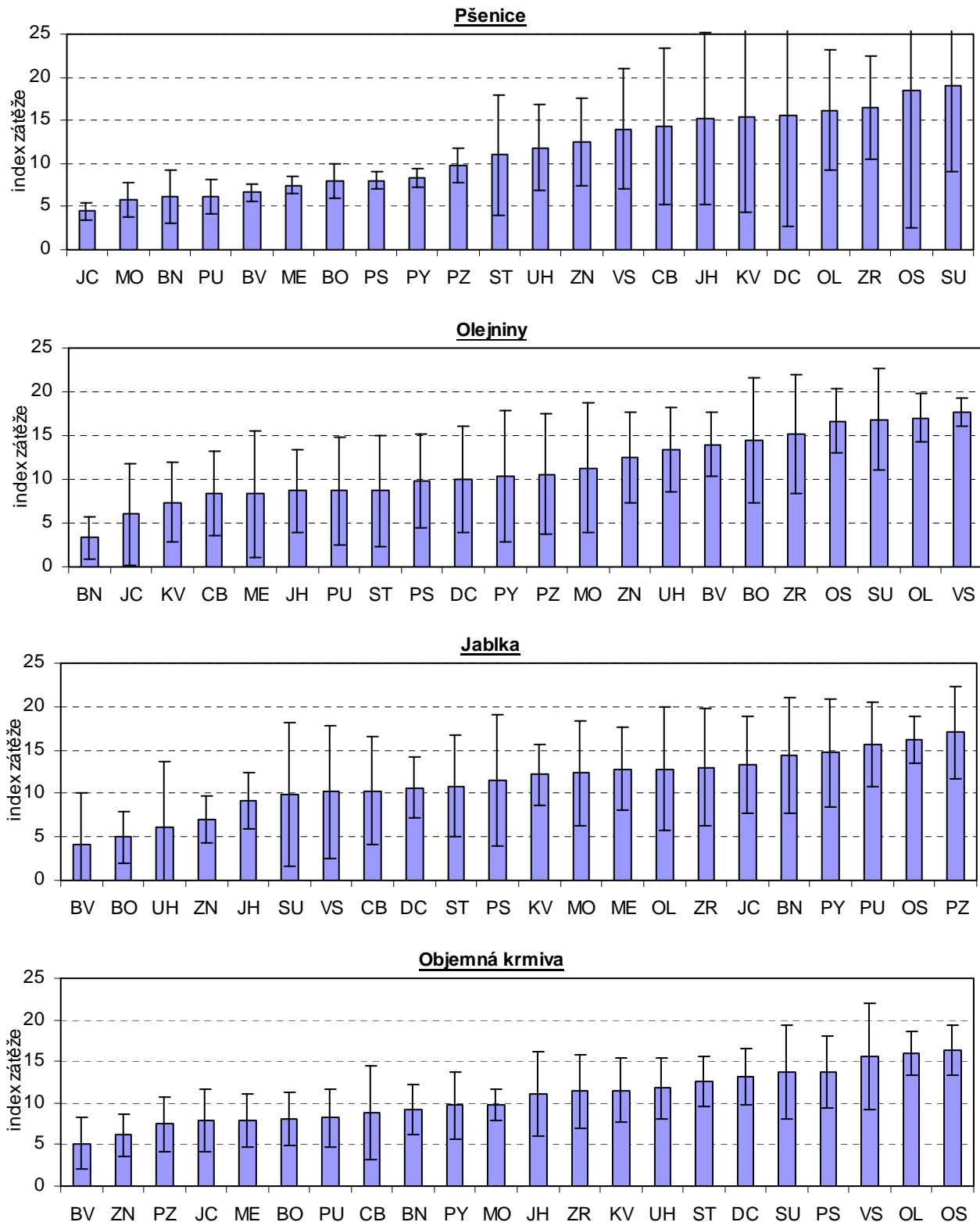
kde m je celkový počet biotických matic odebíraných ve 22 lokalitách ČR. Trvale zvýšenou zátěž vykazují lokality OS, OL, VS, SU, což indikuje přítomnost stabilního, sezónně nezávislého zdroje imisí. Lokality BV, BN a JC naopak představují regiony s trvale nejnižšími hladinami PAH.



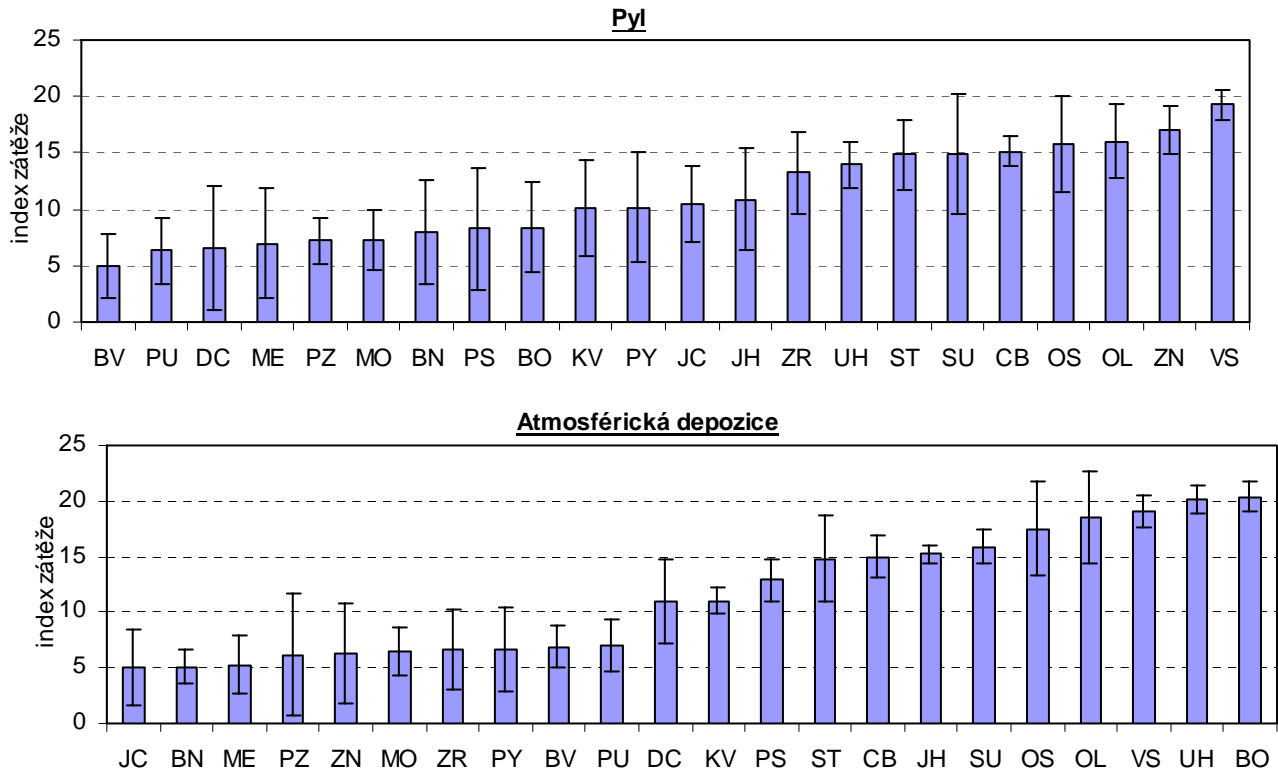
Obr. 52 Kontaminace vybraných matric PAH v lokalitě Benešov (BN) v letech 1995 - 2000, lokalita s trvale "nízkou" zátěží



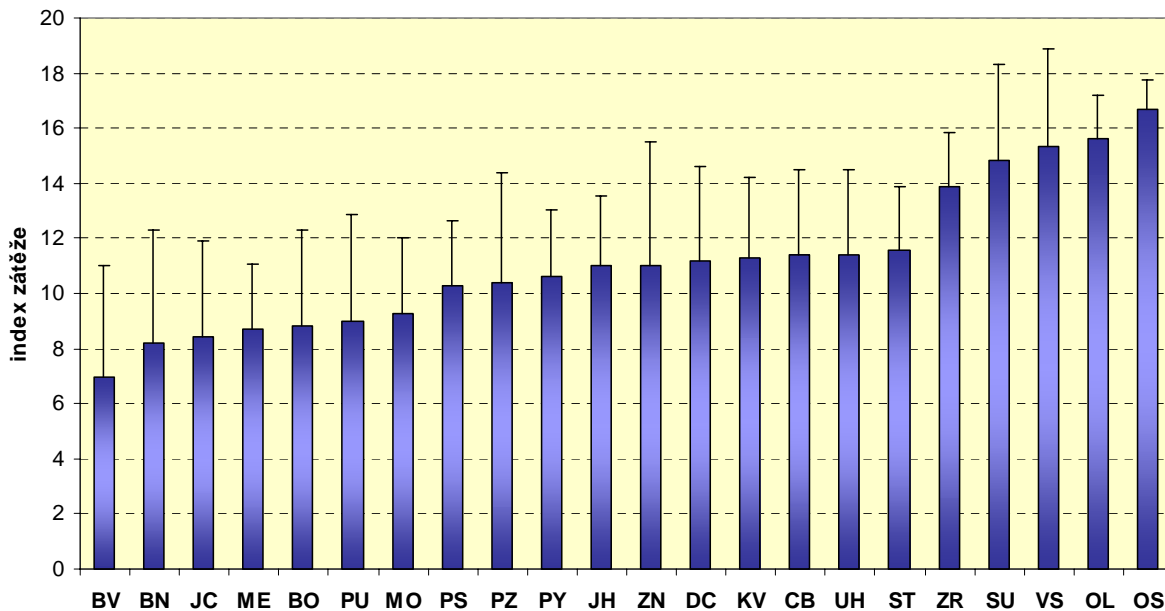
Obr. 53 Kontaminace vybraných matric PAH v lokalitě Vsetín (VS) v letech 1995 - 2000, lokalita s trvale "vysokou" zátěží



Obr. 54 Porovnání monitorovaných lokalit podle průměrného indexu zátěže PAH (suma) v letech 1995 – 2000 pro jednotlivé sledované matrice (průměr, standardní směrodatná odchylka, řazeno podle míry indexu zátěže)



Obr. 54 - pokračování Porovnání monitorovaných lokalit podle průměrného indexu zátěže PAH (suma) v letech 1995 – 2000 pro jednotlivé sledované matrice matrice (průměr, standardní směrodatná odchylka, řazeno podle míry indexu zátěže)



Obr. 55 Porovnání monitorovaných lokalit podle celkového indexu zátěže PAH (suma) v letech 1995 – 2000 (biotické matrice)

Vytipování případných zdrojů kontaminace ekosystému PAH

V lokalitách s nejvyšší zátěží byly, v databázi velkých zdrojů emisí na území ČR (REZZO I z roku 1999), vyhledány největší potenciální emisní zdroje PAH v okruhu cca 50 km od místa odběru vzorků. Databáze REZZO (Registr zdrojů znečišťování ovzduší) spravované ČHMÚ jsou vytvářeny z celoročních hlášení o provozu zdrojů znečišťování ovzduší. Potenciálně by mohly být využity jako signální zdroj informací o výskytu spalovacích zařízení nebo o technologických zdrojích emisí s výskytem sledovaných látek, pokud by ovšem byly tyto látky v databázích vykazovány individuálně. Bohužel takto databáze využít nelze, protože žádná ze sledovaných látek není v databázi samostatně zaznamenána. Dále je třeba připomenout, že i malé zdroje emisí, ať trvalé či náhodně přítomné v blízkosti místa odběru, mohou v případě PAH významně ovlivnit nálezy v odebíraných maticích. Určení zdrojů emisí v odebíraných lokalitách na základě databáze REZZO má tedy pouze orientační charakter.

V lokalitě OS by mohly být primárními zdroji kontaminace atmosféry závody na zpracování uhlí a ocelárny. Tyto významné zdroje emisí pravděpodobně přispívají v důsledku transportu ovzduším i ke kontaminaci PAH v některých dalších sledovaných lokalitách. Mezi ně můžeme zařadit SU, OL a VS, které spolu s OS tvoří oblast s největší zátěží ze sledovaných lokalit PAH (**Obr. 55**). Mezi další zdroje, které mohou ve zvýšené míře přispívat k zátěži uvedených lokalit, jsou zařízení pro spalování. V lokalitě OL může být, díky malé členitosti terénu, dalším případným zdrojem PAH transport emisí z několik desítek kilometrů vzdálené továrny na výrobu gumárenských výrobků, v lokalitě VS pak závod na zpracování ropy.

Ve snaze zjistit, zda kontaminace jednotlivých sledovaných lokalit pochází skutečně z místních malých či velkých zdrojů, nebo zda se jedná spíše o zátěž v důsledku celoplošného transportu emisí, byla také provedena analýza rozptylu poměrů FLAN a PYR, pro všechny odběry realizované v letech 1996 – 2000. Poměry těchto dvou reprezentantů PAH mohou být použity k orientační identifikaci zdrojů kontaminace. Mezi jednotlivými lokalitami však nebyl nalezen statisticky významný rozdíl ($\alpha_{0,05}$). Důsledkem je pravděpodobně zmíněný celoplošný transport emisí z významných zdrojů kontaminace, nebo toto zjištění může svědčit o přítomnosti zdrojů emitujících podobné spektrum PAH na celém území ČR. Průměrná hodnota poměru FLAN/PYR v jednotlivých lokalitách se pohybovala okolo 1,4, což naznačuje na kontaminaci ze spalování uhlí, či jiných fosilních paliv (viz **kapitola 3.2, Tab. VII**). Výroba tepelné a elektrické energie byla také identifikována Holoubkem a kol. jako jeden z hlavních zdrojů kontaminace prostředí ČR PAH *. Také vytipování významných zdrojů emisí PAH pomocí REZZO I potvrzuje, že v nejvíce zatížených lokalitách ČR sledovaných v rámci projektu monitoringu jsou významnými zdroji kontaminace atmosféry zejména závody na zpracování fosilních paliv a zařízení pro spalování.

Porovnání hladin PAH zjištěných ve sledovaných maticích se zahraničními daty

Význam terestrické vegetace jako kvalitativního a kvantitativního bioindikátoru čistoty ovzduší, a dále role rostlin při studiu osudu volatilních a semivolatilních kontaminantů v biotické složce prostředí, jsou diskutovány v **kapitole 3.2. Tab. XX** shrnuje výstupy nejzajímavějších studií realizovaných v této oblasti. Je ovšem třeba zdůraznit, že srovnatelnost dat je obtížná, neboť odlišnosti existují nejenom ve výčtu sledovaných PAH, ale i v termínech odběru a především ve vlastním provedení vzorkování. Např. z porovnání dat získaných stanovením PAH v mechu autory studie prováděné ve Švédsku [7] a hodnotami

* Holoubek I., Čáslavský J., Kořínek P., Kohoutek J., Štaffová K., Hrdlička A., Pokorný B., Vančura R., Helešic J.: *Polycyclic Aromat. Comp.* **9**, 151 (1996).

získanými z vybraných komplexně hodnocených lokalit ČR je zřejmé, že v ČR jsou nacházeny v mechu několikanásobně vyšší průměrné hladiny čtyř- a vícejaderných PAH v porovnání se Švédskem. Na intenzivnější zátěž prostředí lze usuzovat i ze srovnání údajů prezentovaných ve studii, zabývající se sledováním obsahu PAH v jehličí, prováděné v různých oblastech Německa (agregovaná data) [10]. V tomto případě byly, oproti nálezům v Německu, relativně vyšší pouze hladiny nízejaderných PAH v jehličí z komplexně sledovaných lokalit ČR. V rámci studie realizované v Rakousku v roce 1993, která se zabývala sledováním zátěže jehličnatého lesního porostu v odlehlých oblastech Rakouska (horské regiony mimo průmyslové oblasti), byly také zjištěny nižší nálezy PAH v jehličí v porovnání s hladinami zjištěnými v komplexně odebíraných lokalitách ČR [9]. Závěrem této studie bylo zjištění, že zátěž vegetace PAH roste s nadmořskou výškou, pravděpodobně v důsledku kondenzace PAH s klesající teplotou a rostoucí nadmořskou výškou. Vyšší nálezy PAH v odlehlých vysoko položených oblastech jsou vysvětlovány bariérovým efektem hor pro dálkový transport ovzduší, vysokými rychlostmi větru i větším objemem srážek.

K odlišné zátěži a relativnímu zastoupení PAH v ČR v porovnání se zmíněnými studii přispívá pravděpodobně také různost primárních zdrojů emisí ve sledovaných regionech.

Úroveň zátěže agrárního ekosystému, sledovaná v rámci projektu MR/14/95 v ČR pomocí ovoce (jablek), olejnin (řepky), obilovin (pšenice) se pohybuje na podobných hladinách jako v zahraničních studiích. Na místě je však třeba zdůraznit, že v posledním desetiletí nebylo mnoho studií o hladinách PAH v těchto maticích publikováno. Údaje dostupné pro porovnání jsou tedy velice omezené, nebo vzhledem k vývoji analytiky PAH téměř nepoužitelné (pracovní charakteristiky dříve používaných metod nedosahovaly v současné době běžných hodnot). V případě pylu nebyla bohužel nalezena žádná vhodná studie, na základě které by bylo možné provést relevantní porovnání úrovně zátěže ekosystému PAH v ČR a zahraničí.

Tabulka XX Nálezy PAH v rostlinných bioindikátorech využívaných v zahraničných štúdiách

Matrice	Kapusta (<i>Brassica oleracea</i>)	Kapusta (<i>Brassica oleracea</i>)	Salát (<i>Lactuca sativa</i>)	Travný porost (park)	Kukuřice (listy) (<i>Zea mays</i>), Javor (listy) (<i>Acer saccharum</i>) - venkovská, předměstská, městská oblast
Stát [Lit].	Německo [1]	Řecko [2]	Řecko [2]	Švýcarsko [3]	USA [4]
PAH (vyjádření)	μg/kg sušiny	μg/kg sušiny rozpětí (medián)	μg/kg sušiny rozpětí (medián)	μg/kg sušiny průměr	μg/kg sušiny průměr ^{a)} ± STD
PHAN	414,3	6,7–56,0 (18,0)	19,0–78,0 (58,0)	130,0	-
ANTR	-	0,1–2,2 (0,6)	0,4–2,4 (1,4)	-	-
FLAN	410,0	1,8–14,0 (3,0)	8,9–95,0 (34,0)	170,0	-
PYR	336,9	2,4–10,0 (3,9)	5,2–43,0 (20,0)	95,0	-
BEAN	67,0	n.d.-1,7 (n.d.)	n.d.-7,1 (2,9)	40,0	-
CHR	148,1	0,4–1,6 (0,6)	0,8–11,0 (3,9)	65,0	-
BEFLU	-	n.d.-0,1 (0,2)	n.d.-2,2 (1,1)	105,0	-
BEFL	-	n.d.-0,5 (0,1)	0,2–0,6 (0,3)	-	-
BEPYR	40,5	n.d.-1,0 (0,1)	0,1–0,7 (0,3)	47,0	-
DIBEA	-	n.d.-0,4 (0,1)	n.d.-0,3 (0,03)	3,5	-
BEPER	41,4	0,1–0,7 (0,3)	n.d.-0,8 (0,2)	25,0	-
ICDP	19,0	n.d.-0,8 (0,15)	n.d.-0,6 (n.d.)	25,0	-
suma PAH	-	-	-	-	kukuřice: 27 ± 2,2 javor: 220 ± 52 (venkovská), 10 ± 100 (předměstská), 1600 ± 210 (městská oblast)

^{a)} Acenaphthylen, acenaphthen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, reten, benz[*a*]anthracen, chrysen a triphenylen, benzo[*b*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren, benzo[*e*]pyren, benzo[*a*]pyren, indeno[1,2,3-*cd*]pyren, benzo[*ghi*]perylene, koronen
- neuvedeno

Matrice	Rhododendron (listy) (<i>Rhododendron oomurasaki</i>)	Lípa (<i>Tilia</i>) (městská oblast)	Dub (<i>Quercus robur</i> , <i>Q. petraea</i>), Jasan (<i>Fraxinus excelsior</i>), Líška (<i>Corylus avellana</i>) (listy)	Mech (<i>Hylocomium splendens</i>)	Lišejník (<i>Hypogymnia physodes</i>)
Stát [Lit].	Japonsko [5]	Švýcarsko [3]	Velká Británie [6]	Švédsko [7]	Estonsko [8]
PAH (vyjádření)	μg/kg pův. hmoty rozpětí	μg/kg sušiny průměr	μg/kg sušiny průměr ^{a)} ± STD	μg/kg sušiny rozpětí (medián)	μg/kg pův. hmoty průměr
PHAN	-	210,0	-	7,0–20,0 (13,5)	104,0–272,0
ANTR	-	-	-	3,0 (3,0)	2,7–9,3
FLAN	-	160,0	-	25,0–54,0 (39,5)	49,4–181,0
PYR	3,1 – 495,1	140,0	-	15,0–47,0 (31,0)	19,7–78,7
BEAN	-	45,0	-	5,0–375,0 (190,0)	14,1–42,2
CHR	-	50,0	-	17,0–656,0 (336,5)	19,4–56,4
BEFLU	-	35,0	-	20,0–681,0 (350,5)	5,7–28,4
BEFL	-	-	-	-	3,8–14,1
BEPYR	0,5 – 39,9	48,0	-	9,0–60,0 (34,5)	3,1–9,0
DIBEA	-	3,0	-	3,0–11,0 (7,0)	-
BEPER	-	18,0	-	13,0–168,0 (90,5)	-
ICDP	-	5,0	-	19,0–209,0 (114,0)	-
suma PAH	-	-	dub: 41,0 ± 4,0 jasan: 28,0 ± 2,0 líška: 72,0 ± 9,0	-	-

^{a)} Naphthalen, 2-methylnaphthalen, biphenyl, 2,6-dimethylnaphthalen, acenaphthylen, acenaphthen, 2,3,6-trimethylnaphthalen, fluoren, phenanthren, anthracen, 1-methylphenanthren, fluoranthen, pyren, benz[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*b*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren, benzo[*e*]pyren, benzo[*a*]pyren, perylen, indeno[1,2,3-*cd*]pyren, benzo[*ghi*]perylene, dibenz[*ah*]anthracen
- neuvedeno

Matrice	Smrk (jehličí) (<i>Picea abies</i>)	Smrk (jehličí) (<i>Picea abies</i>)	Borovice (jehličí) (venkovská oblast) (<i>Pinus strobus</i>)	Borovice (jehličí) (městská oblast) (<i>Pinus strobus</i>)	Borovice (jehličí) (horská oblast) (<i>Pinus strobus</i>)	Platan (kůra stromu) (<i>Platanus hybrida</i>)	Borovice (kůra stromu) (<i>Pinus radiata</i>)
Stát [Lit].	Rakousko [9]	Německo [10]	USA [4]	USA [11]	USA [11]	Itálie [12]	Estonsko [8]
PAH (vyjádření)	µg/kg sušiny	µg/kg pův. hmoty	µg/kg sušiny	µg/kg sušiny	µg/kg sušiny	µg/100 cm ²	µg/kg pův. hmoty
	rozpětí ^{a)} (medián)	rozpětí (medián)	průměr ^{b)} ± STD	rozpětí	rozpětí	průměr	průměr
PHAN	-	-	-	188-317	29-74	4,27	112,0-234,0
ANTR	-	-	-	30-65	2-9	0,50	2,1-6,9
FLAN	-	5,0-16,0 (10,5)	-	63-154	0-14	3,71	53,5-143,0
PYR	-	2,0-9,0 (5,5)	-	61-121	0-7	2,95	15,8-70,7
BEAN	-	-	-	50-159	0-7	-	14,0-84,4
CHR	-	2,5-10,0 (6,5)	-	2-50	0-21	-	24,2-121,0
BEFLU	-	3,0-12,0 (6,5)	-	-	-	-	5,7-13,2
BEFL	-	0,5-3,0 (1,5)	-	-	-	-	3,3-8,7
BEPYR	-	-	-	0-19	0-2	-	2,8-8,0
DIBEA	-	-	-	-	-	-	-
BEPER	-	-	-	-	-	-	-
ICDP	-	-	-	-	-	-	-
suma PAH	28 - 412 (48)	-	370 ± 110	-	-	-	-

^{a)} Acenaphthylen, acenaphthen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benz[a]anthracen, chrysen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[a]pyren, dibenz[a,h]anthracen, indeno[1,2,3-cd]pyren, benzo[ghi]perylene

^{b)} Acenaphthylen, acenaphthen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, reten, benz[a]anthracen, chrysen a triphenylen, benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[e]pyren, benzo[a]pyren, indeno[1,2,3-cd]pyren, benzo[ghi]perylene, koronen
- neuvedeno

- [1] Franzaring J.: *Environ. Monit. Assess.* **46**, 209 (1997).
- [2] Kipopoulou A. M., Manoli E., Samara C.: *Environ. Pollut.* **106**, 369 (1999).
- [3] Niederer M., Maschka-Selig A., Hohl Ch.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2**, 83 (1995).
- [4] Wagrowski D. M., Hites R. A.: *Environ. Sci. Technol.* **31**, 279 (1997).
- [5] Nakajima D., Yoshida Y., Suzuki J., Suzuki S.: *Chemosphere* **30**, 409 (1995).
- [6] Howsam M., Jones K. C., Ineson P.: *Environ. Pollut.* **108**, 413 (2000).
- [7] Knulst J. C., Westling H. O., Brorström-Lundén E.: *Environ. Monit. Assess.* **36**, 75 (1995).
- [8] Trapido M., Palm T.: *Proc. Estonian. Acad. Sci. Ecol.* **1**, 72 (1991).
- [9] Weiss P., Lorbeer G., Scharf S.: *Chemosphere* **40**, 1159 (2000).
- [10] Jacob J., Grimmer G., Hildebrandt A.: *Sci. Total Environ.* **139/140**, 307 (1993).
- [11] Lang Q., Hunt F., Wai Ch. M.: *J. Environ. Monit.* **2**, 639 (2000).
- [12] Sturaro A., Parvoli G., Doretti L.: *J. Chromatogr.* **643**, 435 (1993).