

Aktuální znečištění a šíření kontaminace perzistentními organickými polutanty z areálu skladu nebezpečných odpadů ve Lhenicích



© Arnika – Toxické látky a odpady
listopad 2016



Aktuální znečištění a šíření kontaminace perzistentními organickými polutanty z areálu skladu nebezpečných odpadů ve Lhenicích

Mgr. et Mgr. Václav Mach, Ph.D.

pro

Arnika – Toxické látky a odpady

Souhrn

Provedli jsme jednorázový monitoring výskytu perzistentních organických polutantů na úložišti nebezpečného odpadu a jejím okolí ve Lhenicích v jižních Čechách. Cílem bylo získat údaje o aktuálním znečištění v areálu úložiště a v jeho okolí, o možnostech šíření znečištění z něj včetně možnosti kontaminace potravních řetězců. Úložiště představuje starou ekologickou zátěž vzniklou v období poloviny devadesátých let minulého století v areálu Střediska pro chemickou ochranu a výživu ovoce JZD Lhenice. Společnost Enviro Technology Today s.r.o., která zde plánovala provozovat dekontaminaci nebezpečných odpadů, do areálu v letech 1996 až 1997 navezla řadu toxických chemických látek a kontaminovaných zemin. Konkrétně se jedná o 5 500 m³ zemin kontaminovaných polychlorovanými bifenyly a dalšími perzistentními organickými polutanty, 100 m³ transformátorového oleje, transformátory a kondenzátory. Monitoring byl zaměřen na polychlorované bifenyly, dioxiny, hexachlorcyklohexan a DDT ve vzorcích zemin, sedimentů, popílku, pšenice, vajec a ryb.

V anorganických vzorcích v samotném areálu úložiště byly nalezeny významné koncentrace polychlorovaných bifenyly na deponii kontaminovaných zemin a v požární nádrži, do které je odveden odtok z areálu úložiště. Mimo areál úložiště, včetně vodních těles, do kterých je odváděna voda z požární nádrže, nebyly nalezeny koncentrace polychlorovaných bifenyly, které by přesahovaly legislativně stanovené indikátory znečištění zemin. Přestože se na samotné ploše areálu úložiště nacházejí extrémně kontaminované zeminy, na základě naměřených výsledků se neprokázalo aktuální významné šíření kontaminace skrze odtok povrchové vody z areálu úložiště. Ačkoliv v řadě případů byly nalezeny měřitelné hodnoty dioxinů, hexachlorcyklohexanu a DDT v půdě a sedimentech v areálu úložiště nebo v jeho okolí, zjištěné hodnoty nepřevyšovaly legislativní hodnoty indikující významné znečištění zemin.

Organické vzorky prokázaly kontaminaci potravních řetězců do té míry, že představuje zdravotní riziko. Koncentrace sledovaných kontaminantů ve vzorcích ryb a pšenice byly měřitelné, ale nepřevyšovaly legislativně stanovené hygienické limity pro potraviny. Především vzorek ryby potvrdil závěr, že nedochází k významné aktuální kontaminaci vodních těles ve směru odtoku z areálu úložiště. Naopak vzorky vajíček z domácích chovů z okolí úložiště měly zvýšené koncentrace všech sledovaných kontaminantů. V případě polychlorovaných bifenyly a dioxinů nesplňovaly tři ze čtyř vzorků vajíček legislativní hygienické limity, u hexachlorcyklohexanu je nesplňovaly dva vzorky a u DDT sice hygienické limity splněny byly, ale dva vzorky dosahovaly až 70 % hodnoty hygienického limitu. Deponované kontaminované zeminy obsahují více než 1700-krát vyšší koncentrace PCB než stanovuje vyhláška pro uložení zemin na povrch terénu. Právě nezakryté deponie vysoce kontaminovaných zemin by mohly představovat potenciální cestou kontaminace potravinových řetězců skrze přenos vzdušnou cestou.

Námi zjištěné výsledky potvrdily kontaminaci potravin produkovaných v okolí areálu úložiště, čímž se potvrdilo zařazení lokality v Národním seznamu priorit pro odstraňování starých ekologických zátěží. Dle seznamu náleží lokalitě prioritní A3.1 pro které je náprava bezodkladně nutná. S ohledem na účinnost destrukce a výskyt více kontaminantů lze pro sanaci úložiště nebezpečného odpadu ve Lhenicích doporučit nespalovací technologie. Mezi vhodné nespalovací technologie, které jsou vzhledem k úrovni jejich vývoje a cenové dostupnosti vhodné, lze navrhnout chemickou redukci v plynné fázi, zásaditý katalytický rozklad, oxidaci superkritickou vodou, sodíkovou redukci nebo mechanicko-chemickou dehalogenaci.

Obsah

1. Úvod	5
2. Lokalita	6
2.1 Základní charakteristika území	6
2.2 Historie zájmového areálu	9
2.3 Hydrologické poměry na lokalitě	9
3. Metodika	10
3.1 Odběr vzorků	10
3.2 Chemické analýzy	12
4. Výsledky	13
4.1 Anorganické vzorky	13
4.2 Organické vzorky	15
5. Diskuze	19
5.1 Anorganické vzorky	19
5.2 Organické vzorky	23
6. Závěr	25
7. Navrhované řešení	26
7.1 Chemická redukce v plynné fázi	26
7.2 Zásaditý katalytický rozklad	27
7.3 Oxidace superkritickou vodou	27
7.4 Sodíková redukce	27
7.5 Mechanicko-chemická dehalogenace	27

Úvod

Perzistentní organické polutanty jsou toxické sloučeniny, které dlouhodobě přetrvávají v životním prostředí. Jedná se o organické sloučeniny, které jsou v běžných podmínkách velmi odolné rozkladu. Poločas rozkladu se v závislosti na konkrétní sloučenině může pohybovat v řádech několika let až desetiletí. Z těchto důvodů jsou nejproblematictější perzistentní organické polutanty regulovány na mezinárodní úrovni.

Většina perzistentních organických polutantů jsou halogenované uhlovodíky. Nejčastěji se jedná o látky chlorované, ale patří sem také řada látek obsahujících bróm a fluor. Některé perzistentní organické polutanty jsou sloučeniny bez heteroatomů. Mezi perzistentní organické polutanty jsou řazeny polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) - souhrnně označované jako dioxiny (PCDD/F), polychlorované bifenyly (PCB), bromované zpomalovače hoření, perfluorované sloučeniny, polycyklické aromatické uhlovodíky a organochlorované pesticidy, mezi které patří hexachlorocyklohexan (HCH), dichlordifenyltrichlorethan (DDT), hexachlorbenzen, chlordan, eldrin, deldrin, aldrin, mirex a další sloučeniny. Předkládaná studie se z uvedených kontaminantů zaměřuje na PCB, PCDD/F, HCH a DDT.

S vysokou chemickou odolností perzistentních organických polutantů souvisí některé další společné vlastnosti, jako jsou schopnost bioakumulace a biomagnifikace. Bioakumulace nastává v případě, pokud živý organismus absorbuje potenciální kontaminant do svého těla rychleji, než dochází k jeho odstranění rozkladem a vylučováním. U většiny perzistentních organických polutantů je bioakumulace umožněna jejich vysokou rozpustností v tucích, což je typické pro PCB, PCDD/F, HCH i DDT. [1] Biomagnifikace nastává, pokud koncentrace potenciálního kontaminantu stoupá se stoupajícím trofickým stupněm daného organismu. Jedná se v podstatě o narůstání koncentrace s rostoucími patry v potravní pyramidě. Nejvyšší koncentrace PCB, PCDD/F, HCH a DDT byly v různých ekosystémech nalezeny v tělech organismů na vrcholu potravní pyramidy. [2] [3] [4]

Další vlastností perzistentních organických polutantů je jejich schopnost dálkového transportu. Kvůli této vlastnosti jsou dnes látky, jako jsou PCB, PCDD/F, HCH a DDT, které vznikají téměř výhradně při lidské činnosti, ve velmi nízkých koncentracích prakticky všudypřítomné po celém světě a vyskytují se také v oblastech, kde se nikdy neprovozovaly průmyslové procesy, při kterých vznikají, ani tam nebyly tyto látky používány. [5] [6] [7] S kontaminací potravních řetězců a nekontrolovatelným globálním rozšířením perzistentních organických polutantů je spojena také postupná kontaminace potravin a to jak v okolí jejich zdrojů, tak ve vzdálených oblastech. [8]

Pro PCB, PCDD/F, HCH a DDT byla u lidí zjištěna celá řada zdravotních rizik, jako jsou teratogenita, karcinogenita, narušení hormonální činnosti nebo poškození vnitřních orgánů. [9] [10] Z výše uvedených důvodů byly PCB, PCDD/F a DDT v roce 2001 zařazeny na seznam látek, jejichž výroba a procesy, při kterých vznikají, jsou striktně omezeny Stockholmskou úmlouvou, která představuje mezinárodně právně závaznou dohodu k zamezení šíření perzistentních organických polutantů. V roce 2009 přibyly na seznam látek Stockholmské úmluvy další perzistentní organické polutanty, mezi kterými byly také tři izomery HCH (α , β a γ).

Lokality s vysokými koncentracemi kontaminantů, které mohou představovat riziko pro zdraví lidí a životní prostředí, jsou označovány jako tzv. staré ekologické zátěže. Za starou ekologickou zátěž je obecně považována závažná kontaminace horninového prostředí, podzemních nebo povrchových vod, ke které došlo nevhodným nakládáním s nebezpečnými látkami v minulosti. Samotným kontaminantem mohou být ropné látky, pesticidy, PCB, těžké kovy, chlorovaná nebo aromatické uhlovodíky, případně jiné nebezpečné látky. Zjištěnou kontaminaci můžeme považovat za starou ekologickou zátěž pouze v případě, že původce kontaminace neexistuje nebo není znám.

Staré ekologické zátěže vznikly nejčastěji působením státních podniků v období před privatizací používáním k životnímu prostředí nešetrných technologií a chemických látek. Některé ekologické zátěže vznikly v pozdějším období po privatizaci jako důsledek působení soukromých společností, které po svém zániku zanechaly dědictví v podobě kontaminovaných míst nebo skladů nebezpečných látek. Bez ohledu na to, zda ekologická zátěž vznikla před privatizací nebo až po ní, jedná se často o mnoho let nebo desetileté neřešené problematické lokality. Kontaminovaná místa mohou být rozmanitého charakteru – může se jednat o skládky odpadů, průmyslové a zemědělské areály, drobné provozovny, nezabezpečené sklady nebezpečných látek, bývalé vojenské základny, území postižená těžbou nerostných surovin nebo opuštěná a uzavřená úložiště těžebních odpadů představující závažná rizika.

Sklad nebezpečného odpadu ve Lhenicích je relativně novou ekologickou zátěží. Částečně vznikla ještě v období před privatizací skladováním a manipulací s prostředky na chemickou ochranu a výživu rostlin. Dominantní část ekologické zátěže vznikla činností soukromé společnosti Enviro Technology Today s r.o., která v polovině devadesátých let minulého století v areálu vybudovala sklad nebezpečných odpadů. Když tato firma v roce 2004 zanikla, v areálu zůstalo větší množství PCB kontaminované zeminy volně skladované na nepropustné manipulační ploše, a dále také další nebezpečné odpady.

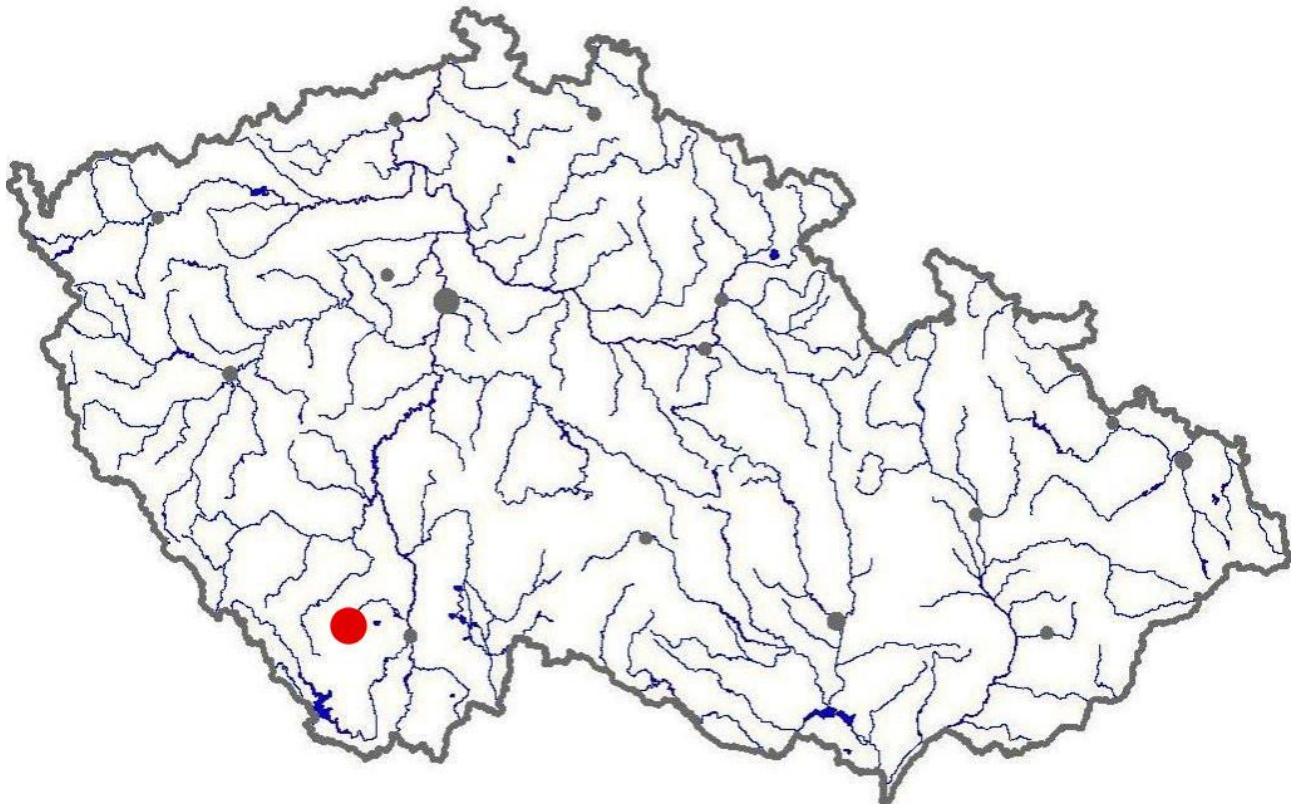
Tato studie je shrnutím analýz anorganických a organických vzorků z areálu skladu nebezpečného odpadu ve Lhenicích a z jeho okolí. Cílem studie je přispět k monitoringu této lokality a zmapovat možnou kontaminaci jejího okolního prostředí PCB, PCDD/F, HCH a DDT. Dalším cílem studie je odhalit případnou kontaminaci potravních řetězců představující zdravotní riziko pro obyvatele žijící v okolí areálu skladu. Studie je aktivitou realizovanou spolkem Arnika, který se problematice toxických látek dlouhodobě věnuje v programu Toxické látky a odpady.

1. Lokalita

2.1 Základní charakteristika území

Lokalita se nachází v obci Lhenice v Jihočeském kraji asi 30 km západně od Českých Budějovic. Umístění obce je znázorněno na obrázku 1. Samotný areál skladu leží ve východní části intravilánu obce, na jižní straně silnice Lhenice – České Budějovice. Areál skladu se nachází v mírně zvlněném terénu v nadmořské výšce 528 m n. m. Terén se v okolí areálu mírně svažuje severovýchodním směrem. Okolí areálu je z velké části dlouhodobě intenzivně zemědělsky využíváno. V okolí lokality se kromě orné půdy nachází silnice, sady a zahrádky.

Obrázek 1: Umístění obce Lhenice na mapě České republiky.



Plocha zájmového areálu je cca 3,15 hektaru, z toho větší část (1,9 hektaru) je zastavěna budovami a zpevněnými plochami. [11] Nezastavěnou část tvoří převážně trávničky místy s výskytem náletových dřevin. Na zpevněných plochách se nacházejí dvě budovy sloužící jako sklady, požární nádrž, bezodtoká ocelová jímka, pět betonových jímek, osm laminátových zásobníků o kapacitě 50 m³, čtyři laminátové zásobníky o kapacitě 70 m³, zpevněná plocha se skladovanými zeminami a dva kovové zásobníky. Areál skladu je znázorněn na obrázku 2.

Obrázek 2: Letecký snímek areálu skladu nebezpečného odpadu ve Lhenicích.



Manipulační plocha s kontaminovanými zeminami s PCB se nachází v nejnižnější části areálu. Manipulační plocha má asfaltobetonový povrch, který je podélně i příčně vyspádován k ocelové zapuštěné bezodtoké jímkce na záchyt srážkových vod, případně vod prosakujících tělesem úložiště. Bezodtoká jímka je umístěna v severovýchodním rohu manipulační plochy. Povrch manipulační plochy má podélný spád 1 % a příčný spád 1,8 %. Rozloha manipulační plochy je 1663 m². Na manipulační ploše byly dvě zaslepené kanalizační vpusti, které jsou v současnosti nekontrolované, zakryté zeminou. Na manipulační ploše se nachází 5 500 m³ nezakryté zeminy a dalších materiálů znečištěných PCB, které zarůstají vegetací. Manipulační plocha není zabezpečena pro skladování nebezpečných odpadů.

Z osmi laminátových zásobníků o kapacitě 50 m³ se ve třech nachází celkem 100 m³ kontaminovaných olejů. Další čtyři laminátové tanky o kapacitě 70 m³ jsou prázdné. V pěti nekrytých betonových jímkách na východním okraji areálu se nachází 600 m³ tekutin s obsahem PCB. Dva kovové zásobníky na západní straně areálu obsahují popílek. V zamčeném skladu s nebezpečným odpadem se nacházejí transformátory, kondenzátory, nádrže s tekutými PCB, zářivky a řada dalších nebezpečných odpadů. Druhý zchátralý neuzamykatelný sklad obsahuje neznámé chemické látky s rozpadajícími se obaly. Plot okolo areálu je děravý a neplní dostatečně svou funkci.

2.2 Historie zájmového areálu

Ještě v první polovině 80. let minulého století byla na ploše zájmové lokality zemědělsky využívaná půda. Mezi lety 1984 až 1987 byl vybudován dnešní areál, který byl tehdy využíván jako agrochemický podnik s názvem „Středisko pro chemickou ochranu a výživu ovoce ve Lhenicích“. Byly v něm skladovány a míchány pesticidy a hnojiva. V areálu parkovala aplikační technika. V letech 1993 až 1995 měla areál pronajít firma Envisan Gem z Českých Budějovic, která v něm prováděla dekontaminaci zemin znečištěných ropnými látkami.

Od roku 1995 začala areál užívat firma Enviro Technology Today, s r.o. (ETT), která zde vytvořila provozovnu s názvem „Ekologické a biotechnologické centrum Lhenice“. ETT začala v areálu skladovat širší škálu chemických látek a materiálů. V roce 1996 začala ETT do areálu navážet zeminy kontaminované PCB ze sanovaného areálu obalovny živičných směsí Milevsko, kde byly kontaminovány úniky teplotněstabilních médií (Delotherm). Později byly firmou ETT navezeny do areálu kontaminované zemin a materiály z dalších lokalit (např. ZEZ Žamberk a ČKD Praha). Záměrem společnosti ETT bylo tyto zemin a další materiály s obsahem PCB dekontaminovat metodou termické desorpce a sodíkové technologie. Mezi lety 1996 až 1997 bylo do areálu navezeno 5 500 m³ zeminy a dalších materiálů s obsahem sumy PCB více než 100 mg/kg sušiny a dalších perzistentních organických polutantů, 18 tun křemeliny s PCB z náplně filtrů, 25 tun betonových úlomků s PCB, transformátory a kondenzátory.

Když v roce 2004 společnost ETT zanikla, kontaminované zemin a další nebezpečné odpady, nahromaděné touto firmou, zůstaly v areálu. Vlastníkem areálu je od roku 1999 firma Panství Bechyně a.s., která v roce 2008 rozběhla soudní pří o to, komu nebezpečné odpady v areálu po zaniklé firmě ETT patří. Panství Bechyně a.s. trvala na tom, že vlastníkem nebezpečných odpadů je stát a likvidace by tudíž měla připadnout na Úřad pro zastupování státu ve věcech majetkových. V roce 2014 Nejvyšší soud rozhodl, že nebezpečný odpad v areálu bývalého chemického střediska nemá majitele, což v únoru 2016 potvrdil také Ústavní soud.

2.3 Hydrologické poměry na lokalitě

Zájmová lokalita se nachází v povodí Vltavy. Průměrný roční úhrn srážek v oblasti se pohybuje okolo 700 mm. Samotný areál skladu nebezpečných odpadů je odvodňován skrze bezejmenný

pravostranný přítok Rapačovského potoka. Tato vodoteč odvádí přebytečnou vodu z požární nádrže v zájmovém areálu a vede zatrubněn mírným údolím do nádrže nazvané Přepadový (nebo také Schönů) rybník, který se nachází asi 600 metrů severně od areálu. Z přepadového rybníku pokračuje tento tok zatrubněn údolím po spádnicí, propustkem překonává silnici Lhenice - Hrbov, za kterou ústí do Rapačovského potoka. Rapačovský potok protéká pod Lhenicemi okolo rybníku ČOV a okolo rybníku Naděje, pod kterým se vlévá do Netolického (nebo také Bezdrevského) potoka. Netolický potok je napojen na soustavu rybníků, z nichž největší je rybník Bezdrev. Netolický potok se u Bavorovic vlévá do Vltavy.

Zájmový areál je z důvodů vysoké hladiny podzemní vody odvodněn drenáží. Drény jsou zaústěny do melioračních nebo kanalizačních šachet a voda odtéká do požární nádrže. Drenáž udržuje hladinu podzemní vody na kótě výšky hladiny v požární nádrži. Drenáž je umístěna i pod stavebními objekty. V zájmovém území se vyskytují dvě zvodně podzemní vody - mělká a hlubší. Mělká zvodně bývá přímo závislá na srážkové činnosti a je hůře chráněna před průnikem povrchového znečištění. Hlubší zvodně bývá lépe chráněn před průnikem znečištění z povrchu. Přirozený směr odtoku podzemní vody mělké zvodně je v prostoru závodu směrem k severu až severosevero-východu. [11] V areálu se nacházejí tři kontrolní vrty pro vzorkování podzemní vody.

3. Metodika

3.1 Odběr vzorků

Vzorky byly odebrány během dvou terénních výjezdů do zájmové oblasti. Během prvního terénního výjezdu dne 31. března 2015 bylo odebráno celkem šest anorganických vzorků (čtyři sedimenty a dvě zeminy) a dva organické vzorky (jeden vzorek vajíček a jedna ryba). Odběr anorganických vzorků proběhl přímo v areálu skladu nebezpečných odpadů a také v jeho okolí ve směru povrchového odtoku z areálu. Vzorek vajíček pochází z domácího chovu slepic ve Lhenicích a vzorek ryby pochází z Přepadového rybníka. Druhý terénní výjezd proběhl dne 1. září 2015, během něj byly odebrány celkem čtyři anorganické vzorky (jeden popílek a tři sedimenty) a čtyři organické vzorky (jeden vzorek pšenice a tři vzorky vajec) Anorganické vzorky opět pocházely jak z areálu samotného skladu, tak z jejího okolí. Všechny tři vzorky vajíček pochází z domácích chovů ve Lhenicích. Vzorek pšenice pak pochází z pole v blízkosti areálu skladu. Přehled anorganických a organických vzorků z obou terénních výjezdů včetně popisu a geografických souřadnic je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled odebraných vzorků v organických a anorganických maticích.

Vzorky v anorganických maticích					
Odběrová kampaň	Vzorek	Označení v odběrovém protokolu	GPS	Matrice	Popisek
Březen 2015	Deponie	LH 3	48.9925531N, 14.1602611E	zemina	halda kontaminované zeminy v jižní části areálu
	Pod zásobníky	LH 1	48.9932419N, 14.1600939E	zemina	plocha v areálu vedle laminátových zásobníků
	Požární nádrž	LH 2	48.9936719N, 14.1601389E	sediment	břeh požární nádrže v areálu
	Mokřad za areálem	LH 4	48.9944061N, 14.1603531E	sediment	mokřad na okraji višňového sadu za plotem areálu
	Mokřad v poli	LH 6	48.9965361N, 14.1612189E	sediment	mokřina cca 200 metrů severovýchodně od areálu
	Rybník	LH 5	48.9982111N, 14.1616889E	sediment	břeh přepadového rybníku cca 600 metrů severně od areálu
Září 2015	Popílek	LH 2 POP 02	48.9931400N, 14.1590100E	popílek	z plochy v areálu vedle dvou sil naplněných popílkem
	Výtok požární nádrže	LH 2 S 03	48.9939600N, 14.1599300E	sediment	u stavidla požární nádrže v areálu
	Vtok do rybníku	LH 2 S 05	48.9986800N, 14.1611000E	sediment	u vtoku do přepadového rybníka cca 600 metrů severně od areálu
	Kanalizace za rybníkem	LH 2 S 04	49.0025600N, 14.1616300E	sediment	meliorační skruž odvádějící vodu z přepadového rybníka cca 1,5 km od areálu
Vzorky v organických maticích					
Odběrová kampaň	Vzorek	Označení v odběrovém protokolu	GPS	Obsah tuku (%)	Popisek
Březen 2015	Kapr	LH 7	48.9982111N, 14.1616889E	13	újeď kapra (<i>Cyprinus carpio</i>) nalezená u rybníka (odběrové místo LH 5)
	Vejce pan S 1	LH 1 A	48.9925400N, 14.1448000E	10,07	5 vajec z domácího chovu slepic pana S
Září 2015	Vejce pan S 2	LH 2 01	48.9925400N, 14.1448000E	11,8	5 vajec z domácího chovu slepic pana S
	Vejce pan D	LH 2 02	48.9939600N, 14.1562500E	13,5	5 vajec z domácího chovu slepic pana D
	Vejce paní V	LH 2 03	48.9934500N, 14.1565800E	15,9	5 vajec z domácího chovu slepic paní V
	Pšenice	LH 2 PŠ 06	48.9919000N, 14.1581700E	NA	pšenice z pole cca 100 metrů jihozápadně od areálu

Na uvedených odběrových místech pro anorganické vzorky byl odebrán sediment, zemina nebo popílek. Zeminy a popílek byly po odstranění povrchové vrstvy 2 cm odebrány pomocí nerezové lopatky. Hloubka odběru lopatkou byla cca 10 cm. Sedimenty byly odebrány buď nerezovou lopatkou, obdobně jako u zemin, nebo zanořením plastové trubice (o průměru 8 cm) do odkrytého sedimentu nebo vodního tělesa. Hloubka odebraného sedimentu tímto způsobem byla cca 20 cm. Na každém odběrovém místě byl odebrán směsný vzorek ze čtyř odběrových bodů v linii nebo čtverci. Směsné vzorky ze všech odběrových míst byly homogenizovány, zbaveny větších kamenů či rostlinných zbytků a uloženy ve skleněných vzorkovnicích pro převoz do laboratoře.

Jediný rybí vzorek byla relativně čerstvá vydrží újeď většího jedince kapra (*Cyprinus carpio*), který byl nalezen na jižním břehu Přepadového rybníka 31. března 2015. Vzorek kapra byl stejný den po

převozu do Prahy zamrazen. Od místních obyvatel byly odebrány ze tří domácích chovů slepic celkem čtyři vzorky vajíček. Z jednoho chovu (pan S) byl odebrán vzorek vajíček opakovaně během obou terénních výjezdů a zbylé dva vzorky (pan D a paní V) byly odebrány během terénního výjezdu 1. září 2015. Každý vzorek vajíček je směsným vzorkem z pěti kusů vajíček. Vzorek 1,5 kg pšenice byl odebrán přímo z pole z místa, které se nachází zhruba 100 metrů jihozápadně od areálu skladu nebezpečných odpadů. Pšenici z tohoto pole jsou krmeny slepice v domácím chovu pana S.

3.2 Chemické analýzy

V odebraných vzorcích anorganických a organických matric byly stanoveny hodnoty sedmi indikátorových kongenerů PCB (I-PCB), dvanácti dioxinům podobných kongenerů PCB (DL-PCB), sedmnácti toxikologicky významných kongenerů dioxinů, pěti izomerů HCH a šesti izomerů DDT a jeho metabolitů. Chemické analýzy indikátorových kongenerů PCB byly provedeny v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o. ve Vraném nad Vltavou anebo v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické. Chemické analýzy dioxinům podobných kongenerů PCB a toxikologicky významných kongenerů dioxinů byly provedeny v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o. ve Vraném nad Vltavou anebo v laboratoři Státního veterinárního ústavu v Praze, oddělením chemie. Chemické analýzy pěti izomerů HCH a šesti izomerů DDT včetně jeho metabolitů byly provedeny v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o. ve Vraném nad Vltavou anebo v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické. V tabulce 2 je seznam provedených analýz včetně specifikace laboratoře, která analýzu u konkrétního vzorku provedla.

Tabulka 2: Seznam provedených analýz v odebraných vzorcích. Písmeno „A“ označuje, že byl vzorek pro danou skupinu látek analyzován v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o., písmeno „B“ značí, že byl vzorek pro danou skupinu látek analyzován v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické, a písmeno „C“ značí, že byl vzorek pro danou skupinu látek analyzován v laboratoři Státního veterinárního ústavu v Praze, oddělení chemie.

	I-PCB	DL-PCB	PCDD/F	HCH (α, β, γ)	HCH (δ, ϵ)	DDT
Deponie	A	A	A	A	A	A
Pod zásobníky	A	A	A	A	A	A
Požární nádrž	A	A	A	A	A	A
Mokřad za areálem	A	-	-	A	A	A
Mokřad v poli	A	-	-	A	A	A
Rybník	A	A	A	A	A	A
Popílek	A	A	A	B	-	B
Výtok požární nádrže	B	-	-	B	-	B
Vtok do rybníka	B	-	-	B	-	B
Kanalizace za rybníkem	B	-	-	B	-	B
Kapr	A	A	A	A	A	A
Vejce pan S 1	B	C	C	B	-	B
Vejce pan S 2	A	A	A	B	-	B
Vejce pan D	A	A	A	B	-	B
Vejce paní V	A	A	A	B	-	B
Pšenice	B	-	-	B	-	B

Při hodnocení koncentrací PCB bylo stanoveno sedm indikátorových kongenerů (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180), jejichž součet se blíží celkovému množství PCB v matrici. [12] Protože různé DL-PCB a PCDD/F mají rozdílnou toxicitu, byly přepočteny pomocí koeficientů ekvivalentu toxicity (TEF). Pro anorganické vzorky byly použity mezinárodní koeficienty ekvivalentu toxicity (I-TEF), které jsou používány pro abiotické matrice a pro organické vzorky byly použity koeficienty ekvivalentů toxicity dle Světové zdravotnické organizace z roku 2005 (WHO-TEQ), které jsou vhodnější pro toxikologické hodnocení potravin. [13] Koeficienty

ekvivalentu toxicity vyjadřují míru toxicity konkrétního kongeneru PCB případně PCDD/F ve vztahu k nejtoxičtějšímu kongeneru PCDD/F, kterým je 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD). Výsledné hodnoty jsou vyjádřeny jako toxický ekvivalent Světové zdravotnické organizace (WHO-TEQ) nebo mezinárodní toxický ekvivalent (I-TEQ), které umožňují porovnat toxický efekt vzorků s různým složením jednotlivých kongenerů PCB a PCDD/F. [14] Do výpočtu I-TEQ a WHO-TEQ bylo zahrnuto celkem sedmáct kongenerů PCDD/F, které jsou chlorované v polohách 2, 3, 7 a 8, a jsou toxikologicky nejzávažnější. Dále bylo na hodnotu TEQ přepočteno dvanáct kongenerů DL-PCB.

Vzorky analyzované v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o. byly analyzovány vysokorozlišující hmotnostní spektrometrií s předsazenou plynovou chromatografií (HRGC/MS) na hmotnostním spektrometru Autospec Ultima. V případě I-PCB, DL-PCB a PCDD/F byly v této laboratoři zkoušky akreditovány. Vzorky v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické byly analyzovány metodou plynové chromatografie s využitím tandemové hmotnostní spektrometrie (GC-MS/MS). Analýzy v laboratoři Státního veterinárního ústavu, oddělení chemie byly provedeny akreditovanou zkouškou vysokorozlišující hmotnostní spektrometrií s předsazenou vysokorozlišující plynovou chromatografií (HRGC/HRMS) - identifikace zkušební metody je 70.73b.

4. Výsledky

4.1 Anorganické vzorky

Koncentrace I-PCB v odebraných vzorcích sedimentů, zemin a popílku jsou uvedeny v tabulce 3. Zastoupení jednotlivých I-PCB ve směsi v anorganických vzorcích je znázorněno v grafu 1. Toxický efekt WHO-TEQ pro DL-PCB, PCDD/F a jejich celkový součet ve vzorcích sedimentů, zemin a popílku jsou shrnuty v tabulce č. 4. Koncentrace izomerů HCH ve vzorcích sedimentů, zemin a popílku jsou uvedeny v tabulce 5. Koncentrace izomerů DDT a jeho metabolitů v odebraných vzorcích sedimentů, zemin a popílku jsou uvedeny v tabulce 6. Zastoupení jednotlivých izomerů DDT a jeho metabolitů ve směsi v anorganických vzorcích je znázorněno v grafu 2.

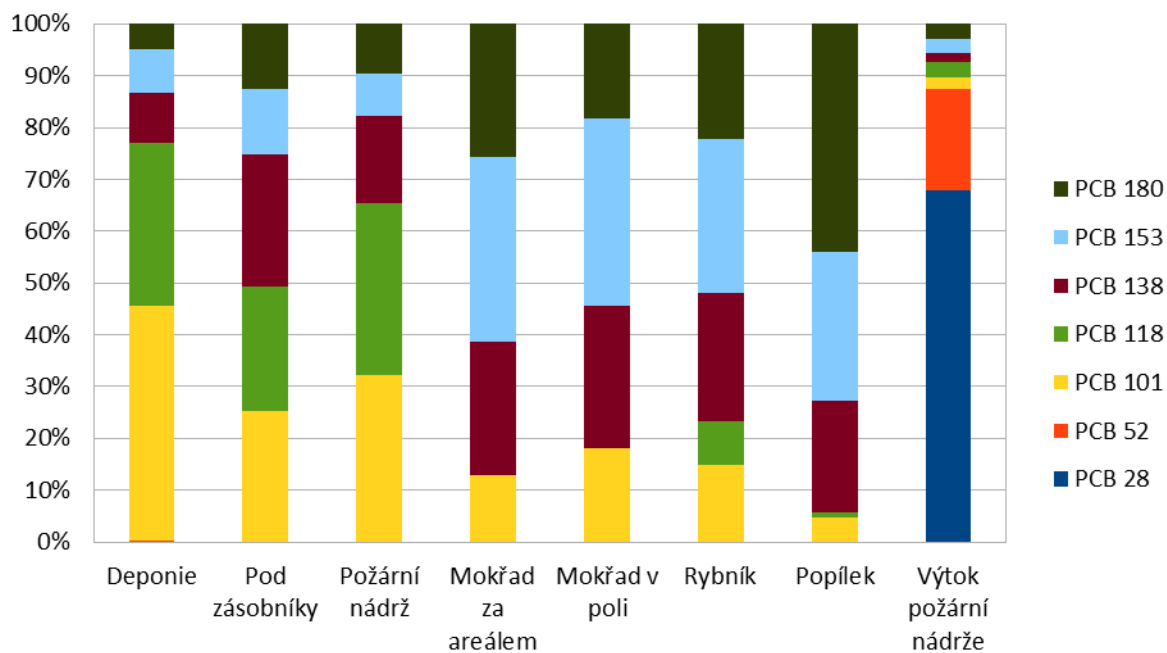
Tabulka 3: Koncentrace I-PCB v anorganických vzorcích v $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny.

	PCB 28 [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	PCB 52 [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	PCB 101 [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	PCB 118 [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	PCB 138 [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	PCB 153 [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	PCB 180 [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Σ 6 PCB ¹⁾ [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Σ 7 PCB ²⁾ [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Deponie	70	600	160 000	110 000	34 000	30 000	17 000	241 670	351 670
Pod zásobníky	< 0,02	< 0,02	0,4	0,38	0,4	0,2	0,2	1,17	1,55
Požární nádrž	< 0,02	< 0,02	2,7	2,8	1,4	0,7	0,8	5,63	8,43
Mokřad za areálem	< 0,02	< 0,02	0,4	NA	0,8	1,1	0,8	NA	3,18
Mokřad v poli	< 0,02	< 0,02	0,2	NA	0,3	0,4	0,2	NA	1,12
Rybník	< 0,02	< 0,02	0,6	0,34	1	1,2	0,9	3,64	3,98
Popílek	< 0,05	< 0,05	0,68	0,17	3,16	4,25	6,51	14,6	14,76
Výtok požární nádrže	392	112	13	17,1	10,4	15,8	16,9	560,1	577,2
Vtok do rybníka	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,3	< 0,35
Kanalizace za rybníkem	0,22	0,07	< 0,05	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,29	0,42

¹⁾ Označením Σ 6 PCB je myšlena suma šesti kongenerů PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB153 a PCB 180.

²⁾ Označením Σ 7 PCB je myšlena suma sedmi kongenerů PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB153 a PCB 180.

Graf 1: Procentuální zastoupení kongenerů I-PCB v anorganických vzorcích.



Tabulka 4: Toxický efekt I-TEQ PCDD/F a DL-PCB v anorganických vzorcích v ng/kg sušiny.

	DL-PCB I-TEQ [ng/kg]	PCDD/F I-TEQ [ng/kg]	Σ I-TEQ ¹⁾ [ng/kg]
Deponie	1 818 200	84,72	1 818 285
Pod zásobníky	7,23	3,19	10,41
Požární nádrž	49,1	20,99	70,09
Rybník	7,42	2,53	9,95
Popílek	559,03	3,59	562,62

¹⁾ Označením Σ I-TEQ je myšlena suma DL-PCB I-TEQ a PCDD/F I-TEQ.

Tabulka 5: Koncentrace izomerů HCH v anorganických vzorcích v $\mu\text{g/kg}$ sušiny.

	α -HCH [μg/kg]	β -HCH [μg/kg]	γ -HCH [μg/kg]	δ -HCH [μg/kg]	ϵ -HCH [μg/kg]	Σ HCH ¹⁾ [μg/kg]
Deponie	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10
Pod zásobníky	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10
Požární nádrž	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10
Mokřad za areálem	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10
Mokřad v poli	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10
Rybník	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10
Popílek	< 0,05	< 0,05	0,82	NA	NA	0,82
Výtok požární nádrže	0,76	1,04	3,66	NA	NA	5,46
Vtok do rybníka	< 0,05	< 0,05	< 0,05	NA	NA	< 0,15
Kanalizace za rybníkem	< 0,05	< 0,05	< 0,05	NA	NA	< 0,15

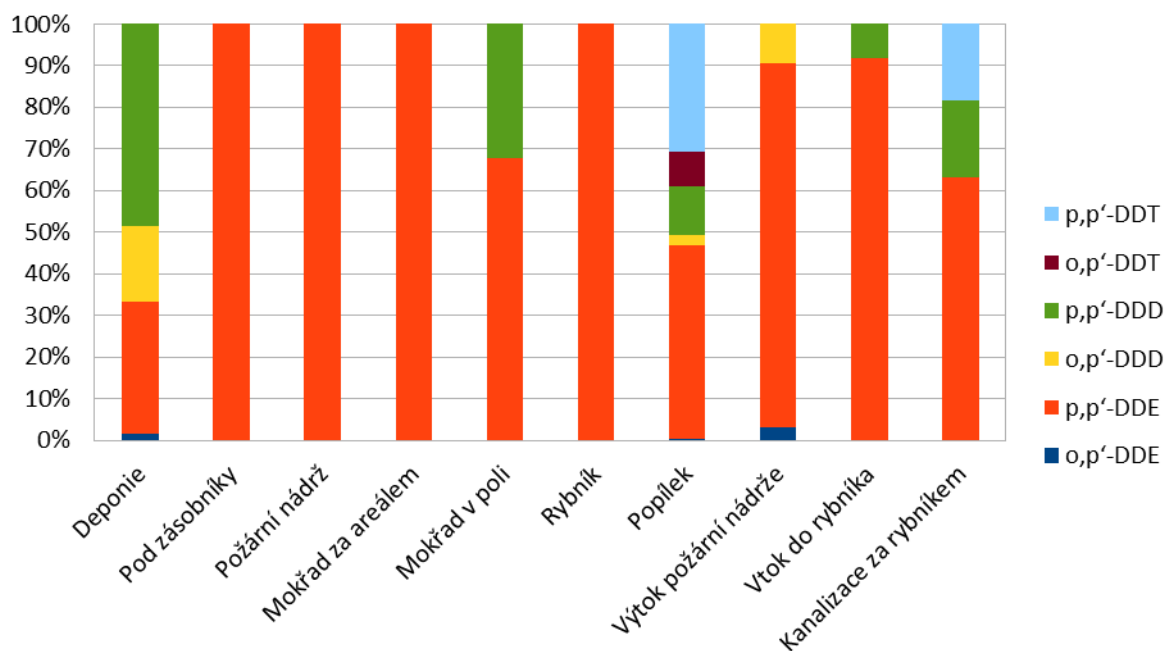
¹⁾ Označením Σ HCH je myšlena suma pěti izomerů HCH: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH a ϵ -HCH.

Tabulka 6: Koncentrace izomerů DDT a jeho metabolitů v anorganických vzorcích v µg/kg sušiny.

	<i>p,p'</i> DDT [µg/kg]	<i>o,p'</i> DDT [µg/kg]	<i>p,p'</i> DDD [µg/kg]	<i>o,p'</i> DDD [µg/kg]	<i>p,p'</i> DDE [µg/kg]	<i>o,p'</i> DDE [µg/kg]	Σ DDT ¹⁾ [µg/kg]
Deponie	< 2	< 2	9,2	3,4	6	0,3	18,85
Pod zásobníky	< 2	< 2	< 2	< 2	3	< 0,2	3
Požární nádrž	< 2	< 2	< 2	< 2	7,4	< 0,2	7,4
Mokřad za areálem	< 2	< 2	< 2	< 2	0,73	< 0,2	0,73
Mokřad v poli	< 2	< 2	4,4	< 2	9,3	< 0,2	13,7
Rybník	< 2	< 2	< 2	< 2	5,6	< 0,2	5,6
Popílek	4,26	1,13	1,61	0,36	6,41	0,05	13,81
Výtok požární nádrže	< 0,05	< 0,05	< 0,05	7,51	70,2	2,61	80,3
Vtok do rybníka	< 0,05	< 0,05	0,19	0,09	2,11	< 0,05	2,38
Kanalizace za rybníkem	0,07	< 0,05	0,07	< 0,05	0,24	< 0,05	0,38

¹⁾ Označením Σ DDT je myšlena suma všech šesti izomerů DDT a jeho metabolitů: *p,p'* DDT, *o,p'* DDT, *p,p'* DDE, *o,p'* DDE, *p,p'* DDD a *o,p'* DDD.

Graf 2: Procentuální zastoupení izomerů DDT a jeho metabolitů v anorganických vzorcích.



4.2 Organické vzorky

Ve vzorcích vajíček, ryb a pšenice jsou koncentrace I-PCB uvedeny v tabulce 7. Zastoupení jednotlivých I-PCB ve směsi v organických vzorcích je znázorněno v grafu 3. Toxický efekt WHO-TEQ pro DL-PCB, PCDD/F a jejich celkový součet ve vzorcích vajíček, ryb a pšenice jsou shrnuty v tabulce č. 8. Koncentrace izomerů HCH ve vzorcích vajíček, ryb a pšenice jsou uvedeny v tabulce 9. Koncentrace izomerů DDT a jeho metabolitů v odebraných vzorcích vajíček, ryb a pšenice jsou uvedeny v tabulce 10. Zastoupení jednotlivých izomerů DDT a jeho metabolitů ve směsi v organických vzorcích je znázorněno v grafu 4.

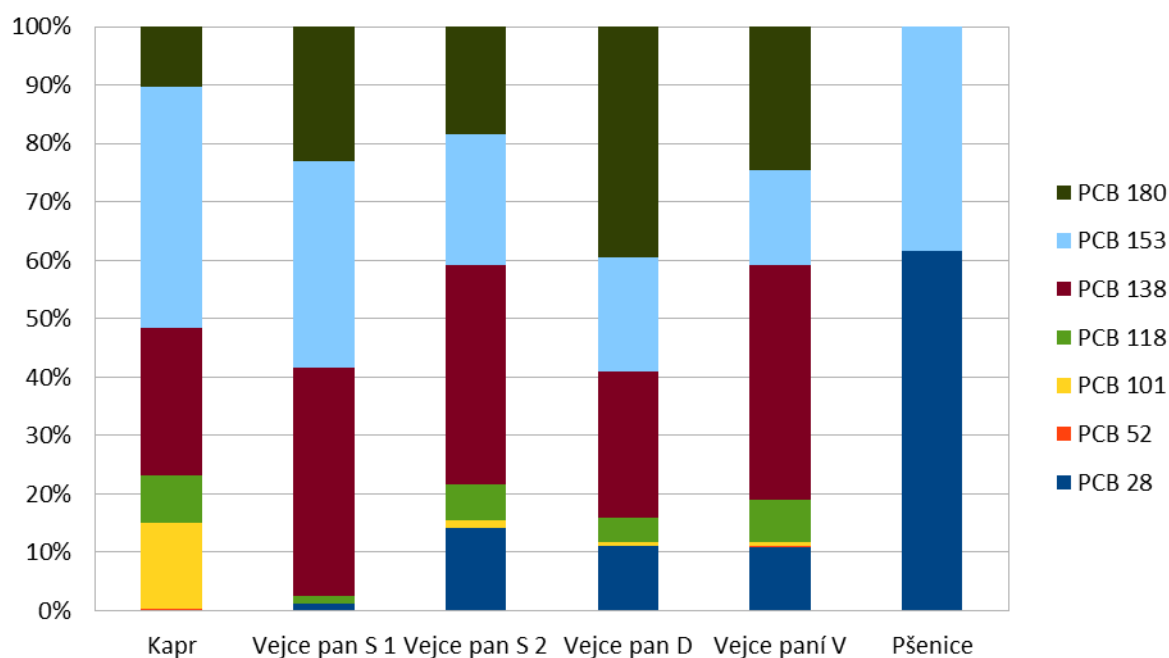
Tabulka 7: Koncentrace I-PCB v organických vzorcích jsou pro živočišné vzorky uvedeny v $\mu\text{g/kg}$ tuku (první řádek) a v $\mu\text{g/kg}$ vzorku (druhý řádek). Koncentrace I-PCB jsou pro pšenici uvedeny v $\mu\text{g/kg}$ vzorku.

	PCB 28 [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	PCB 52 [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	PCB 101 [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	PCB 118 [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	PCB 138 [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	PCB 153 [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	PCB 180 [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	Σ 6 PCB ¹⁾ [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]	Σ 7 PCB ²⁾ [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ vzorku]
Kapr	0,12	0,14	11	6,2	19	31	7,8	69,06	75,26
	0,02	0,02	1,43	0,81	2,47	4,03	1,01	8,98	9,78
Vejsce pan S 1	0,13	< 0,1	< 0,1	0,12	4,04	3,63	2,38	10,18	10,30
	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,41	0,37	0,24	1,03	1,04
Vejsce pan S 2	1,4	< 0,09	0,11	0,61	3,7	2,2	1,8	9,21	9,82
	0,17	< 0,01	0,01	0,07	0,44	0,26	0,21	1,09	1,16
Vejsce pan D	2,5	< 0,07	0,14	0,90	5,6	4,4	8,8	21,44	22,34
	0,34	< 0,009	0,02	0,12	0,76	0,59	1,19	3,02	2,89
Vejsce paní V	4,9	0,08	0,27	3,3	18	7,3	11	41,55	44,87
	0,78	0,01	0,04	0,52	2,86	1,16	1,75	6,61	7,13
Pšenice	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	< 0,05	0,13	0,13

¹⁾ Označením Σ 6 PCB je myšlena suma šesti kongenerů PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB153 a PCB 180.

²⁾ Označením Σ 7 PCB je myšlena suma sedmi kongenerů PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB153 a PCB 180.

Graf 3: Procentuální zastoupení kongenerů I-PCB v organických vzorcích.



Tabulka 8: Toxický efekt WHO-TEQ PCDD/F a DL-PCB v organických vzorcích jsou pro živočišné vzorky uvedeny v ng/kg tuku (první řádek) a v ng/kg vzorku (druhý řádek). Toxický efekt WHO-TEQ PCDD/F a DL-PCB je pro pšenici uveden v µg/kg vzorku.

	DL-PCB WHO-TEQ [ng/kg tuku] [ng/kg vzorku]	PCDD/F WHO-TEQ [ng/kg tuku] [ng/kg vzorku]	Σ WHO-TEQ ¹⁾ [ng/kg tuku] [ng/kg vzorku]
Kapr	0,42	1,33	1,75
	0,05	0,17	0,23
Vejce pan S 1	3,75	5,29	9,03
	0,38	0,53	0,91
Vejce pan S 2	2,64	3,16	5,8
	0,31	0,37	0,68
Vejce pan D	2,16	0,73	2,89
	0,29	0,1	0,39
Vejce paní V	8,52	0,55	9,07
	1,35	0,09	1,44

¹⁾ Označením Σ WHO-TEQ je myšlena suma DL-PCB WHO-TEQ a PCDD/F WHO-TEQ.

Tabulka 9: Koncentrace izomerů HCH v organických vzorcích v jsou pro živočišné vzorky uvedeny v µg/kg tuku (první řádek) a v µg/kg vzorku (druhý řádek). Koncentrace HCH jsou pro pšenici uvedeny v µg/kg vzorku.

	α-HCH [µg/kg tuku] [µg/kg vzorku]	β-HCH [µg/kg tuku] [µg/kg vzorku]	γ-HCH [µg/kg tuku] [µg/kg vzorku]	δ-HCH [µg/kg tuku] [µg/kg vzorku]	ε-HCH [µg/kg tuku] [µg/kg vzorku]	Σ HCH ¹⁾ [µg/kg tuku] [µg/kg vzorku]
Kapr	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 30
	< 0,78	< 0,78	< 0,78	< 0,78	< 0,78	< 3,9
Vejce pan S 1	0,92	0,54	248	NA	NA	249,46
	0,09	0,05	24,97	NA	NA	25,12
Vejce pan S 2	< 0,03	< 0,03	103,55	NA	NA	103,55
	< 0,004	< 0,004	12,22	NA	NA	12,22
Vejce pan D	< 0,05	1,23	< 0,05	NA	NA	1,23
	< 0,007	0,17	< 0,007	NA	NA	0,17
Vejce paní V	< 0,05	1,42	< 0,05	NA	NA	1,42
	< 0,008	0,23	< 0,008	NA	NA	0,23
Pšenice	0,03	0,1	0,1	NA	NA	0,23

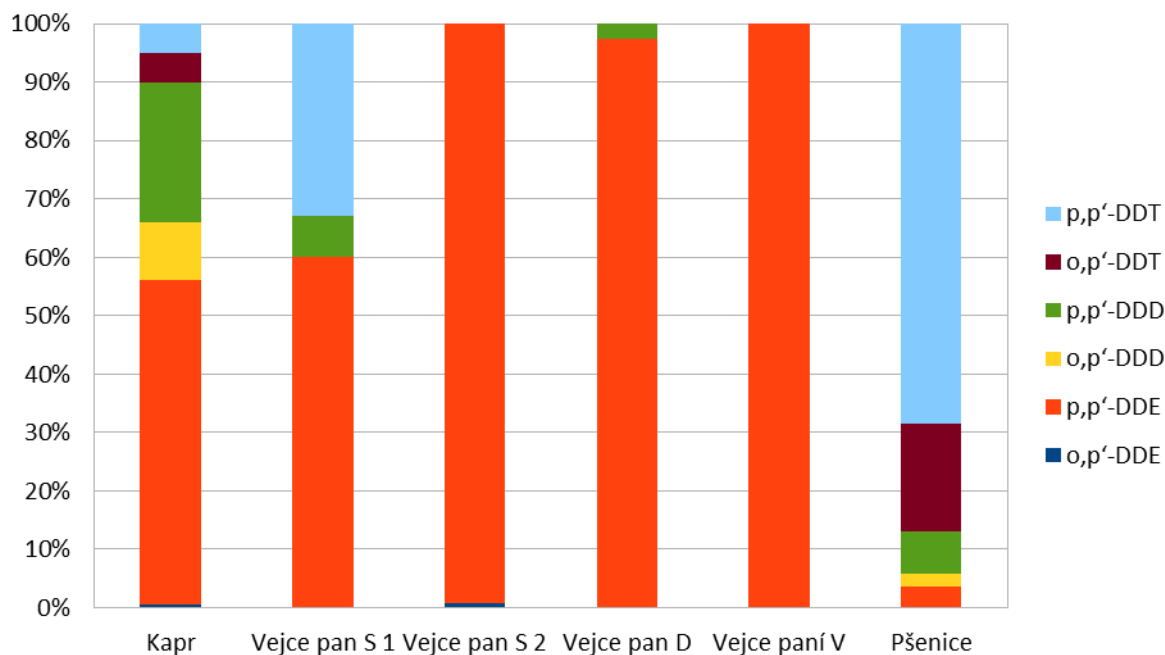
¹⁾ Označením Σ HCH je myšlena suma všech šesti izomerů HCH: α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH a ε-HCH.

Tabulka 10: Koncentrace izomerů DDT a jeho metabolitů v organických vzorcích jsou pro živočišné vzorky uvedeny v $\mu\text{g/kg}$ tuku (první řádek) a v $\mu\text{g/kg}$ vzorku (druhý řádek), pro pšenici jsou uvedeny v $\mu\text{g/kg}$ vzorku.

	<i>p,p'</i> DDT [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ sušiny]	<i>o,p'</i> DDT [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ sušiny]	<i>p,p'</i> DDD [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ sušiny]	<i>o,p'</i> DDD [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ sušiny]	<i>p,p'</i> DDE [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ sušiny]	<i>o,p'</i> DDE [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ sušiny]	Σ DDT ¹⁾ [$\mu\text{g/kg}$ tuku] [$\mu\text{g/kg}$ sušiny]
Kapr	18	18	86	36	200	2	360
	2,34	2,34	11,18	4,68	26	0,26	46,8
Vejce pan S 1	117	< 0,1	25,3	< 0,1	213,8	< 0,1	356,1
	11,78	< 0,01	2,55	< 0,01	21,53	< 0,01	35,86
Vejce pan S 2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	138	0,92	138,7
	< 0,01	< 0,01	< 0,006	< 0,006	16,28	0,11	16,37
Vejce pan D	< 0,1	< 0,1	6,73	< 0,05	247	< 0,05	253,75
	< 0,014	< 0,014	0,91	< 0,007	33,35	< 0,007	34,26
Vejce paní V	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	31,95	< 0,05	31,95
	< 0,016	< 0,016	< 0,008	< 0,008	5,08	< 0,008	5,08
Pšenice	5,22	1,14	0,55	0,16	0,27	0,01	7,62

¹⁾ Označením Σ DDT je myšlena suma všech šesti izomerů DDT a jeho metabolitů: *p,p'* DDT, *o,p'* DDT, *p,p'* DDE, *o,p'* DDE, *p,p'* DDD a *o,p'* DDD.

Graf 4: Procentuální zastoupení izomerů DDT a jeho metabolitů v organických vzorcích.



5. Diskuse

5.1 Anorganické vzorky

Posouzení naměřených hodnot kontaminantů (PCB, PCDD/F, HCH a DDT) v zeminách a sedimentech lze provést srovnáním s referenčními hodnotami. Jako referenční hodnoty jsou legislativně zavedeny limitní hodnoty pro posouzení znečištění zemin a pro určitý způsob využití zemin nebo sedimentů. Pro všechny čtyři zájmové skupiny kontaminantů slouží jako legislativní kritéria: 1) indikátory znečištění zemin v metodickém pokynu Ministerstva životního prostředí (MŽP) z roku 2013 [15] a 2) preventivní hodnoty obsahů rizikových látek v zemědělské půdě dle vyhlášky č. 153/2016 Sb. [16]. Dále existují limitní hodnoty rizikových látek v sedimentech určených k aplikaci na zemědělskou půdu pro PCB a DDT dle vyhlášky č. 257/2009 Sb. [17] a požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu pro PCB dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. [18] Srovnání s těmito hodnotami může pomoci zhodnotit míru znečištění v zájmovém areálu a jeho okolí.

Tabulka 11: Přehled limitních koncentrací kontaminantů v analyzovaných matricích dle legislativy.

	Půda - průmysl	Půda - ostatní	Zemědělský půdní fond	Ryby	Vajíčka	Pšenice
jednotlivý kongener I-PCB	380 µg/kg sušiny ¹¹⁾	110 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	-	-
Σ 6 PCB¹⁾	740 µg/kg sušiny ¹¹⁾	220 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	75 µg/kg v syrovém stavu ¹²⁾	40 µg/kg tuku ¹²⁾	-
Σ 7 PCB²⁾	-	-	20 µg/kg sušiny ¹³⁾	-	-	-
PCDD/F WHO-TEQ	-	-	-	3,5 ng/kg v syrovém stavu ¹²⁾	2,5 ng/kg tuku ¹²⁾	-
Σ WHO-TEQ³⁾	-	-	-	6,5 ng/kg v syrovém stavu ¹²⁾	5 ng/kg tuku ¹²⁾	-
PCDD/F I-TEQ	-	-	5 ng/kg sušiny ¹³⁾	-	-	-
2,3,7,8-TCDD⁴⁾	18 ng/kg sušiny ¹¹⁾	4,5 ng/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	-	-
Σ HxCDD⁵⁾	390 ng/kg sušiny ¹¹⁾	94 ng/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	-	-
α-HCH	27 µg/kg sušiny ¹¹⁾	77 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	20 µg/kg ¹⁴⁾	-
β-HCH	960 µg/kg sušiny ¹¹⁾	270 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	10 µg/kg ¹⁴⁾	-
γ-HCH	2 100 µg/kg sušiny ¹¹⁾	52 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	500 µg/kg tuku ¹⁵⁾	10 µg/kg ¹⁴⁾	10 µg/kg ¹⁴⁾
HCH (všechny izomery bez γ)	-	-	-	-	-	20 µg/kg ¹⁴⁾
HCH (izomery α + β)	-	-	-	200 µg/kg tuku ¹⁵⁾	-	-
HCH (izomery α + β + γ)	-	-	10 µg/kg sušiny ¹³⁾	-	-	-
Σ 6 DDT⁶⁾	-	-	75 µg/kg sušiny ¹³⁾	-	-	-
Σ 4 DDT⁷⁾	-	-	-	5 000 µg/kg tuku ¹⁵⁾	50 µg/kg ¹⁴⁾	50 µg/kg ¹⁴⁾
DDT⁸⁾	7 000 µg/kg sušiny ¹¹⁾	1 700 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	-	-
DDE⁹⁾	5 100 µg/kg sušiny ¹¹⁾	1 400 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	-	-
DDD¹⁰⁾	7 200 µg/kg sušiny ¹¹⁾	2 000 µg/kg sušiny ¹¹⁾	-	-	-	-

¹⁾ Označením Σ 6 PCB je myšlena suma šesti kongenerů: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 a PCB 180.

²⁾ Označením Σ 7 PCB je myšlena suma šesti kongenerů: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 a PCB 180.

³⁾ Označením Σ WHO-TEQ je myšlena suma DL-PCB WHO-TEQ a PCDD/F WHO-TEQ.

⁴⁾ Označení 2,3,7,8-TCDD je zkratka pro 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzodioxin.

⁵⁾ Označením Σ HxCDD je myšlena suma kongenerů dibenzo-p-dioxinů se šesti atomy chlóru (hexachloro-dibenzodioxiny).

⁶⁾ Označením Σ 6 DDT je myšlena suma šesti izomerů DDT a jeho metabolitů: p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD a o,p'-DDD.

⁷⁾ Označením Σ 4 DDT je myšlena suma čtyř izomerů DDT a jeho metabolitů: p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE a p,p'-DDD.

⁸⁾ Označením DDT je myšlena suma dvou izomerů: p,p'-DDT a o,p'-DDT.

⁹⁾ Označením DDE je myšlena suma dvou izomerů: p,p'-DDE a o,p'-DDE.

¹⁰⁾ Označením DDD je myšlena suma dvou izomerů: p,p'-DDD a o,p'-DDD.

¹¹⁾ Metodický pokyn MŽP: Indikátory znečištění 2013, Příloha 1: Přehled hodnot indikátorů znečištění zemin, půdního vzduchu a podzemní vody. [15]

¹²⁾ Nařízení Komise (EU) č. 1881/2006 ze dne 19. prosince 2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách. [21]

¹³⁾ Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, Příloha č. 1, tabulka č. 2. [16]

¹⁴⁾ Nařízení Komise (EU) č. 149/2008 ze dne 29. ledna 2008, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 396/2005 vytvořením příloh II, III a IV, které stanoví maximální limity reziduí u produktů uvedených v příloze I uvedeného nařízení. [22]

¹⁵⁾ Vyhláška č. 381/2007 Sb., o stanovení maximálních limitů reziduí pesticidů v potravinách a surovinách, Příloha 3. [23]

V Metodickém pokynu MŽP – Indikátory znečištění z roku 2013 [15] jsou stanoveny indikátory znečištění zemin pro posuzování a hodnocení závažnosti antropogenních kontaminací na lokalitách v České republice. Indikátory znečištění zemin odpovídají screeningovým hodnotám znečištění zemin dle americké Agentury pro ochranu životního prostředí (US EPA) a jsou stanoveny pro průmyslově využívaná území (zahrnující plochy pro výrobu a technickou infrastrukturu) a pro ostatní plochy mimo průmyslově využívaná území (např. plochy pro bydlení, plochy veřejného vybavení, plochy smíšené atd.). Obě indikátorové hodnoty pro všechny čtyři skupiny zájmových kontaminantů jsou uvedeny v tabulce 11. Areál skladu nebezpečných odpadů patří do kategorie průmyslově využívaného území, proto jsou vzorky půdy a sedimentů odebrané přímo v zájmovém areálu porovnány s indikátorovými hodnotami v této kategorii. Vzorky půdy a sedimentů odebrané mimo areál skladu nebezpečných odpadů se nacházejí na zemědělsky využívané půdě a jsou proto srovnávány s indikátorovými hodnotami v kategorii ostatní plochy.

Pokud naměřené výsledky srovnáme s indikátory znečištění zemin z metodického pokynu MŽP, dva vzorky odebrané v areálu úložiště nebezpečného odpadu přesahují indikátorové hodnoty PCB pro průmyslové plochy. Vzorek zeminy odebraný na deponii kontaminovaných zemin v jižní části areálu obsahuje v sušině sedimentu 241 670 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Σ 6 I-PCB, čímž přesahuje indikátorovou hodnotu 740 $\mu\text{g}/\text{kg}$ v sušině pro Σ 6 I-PCB více než třistanásobně. Tento vzorek také přesahuje indikátorovou hodnotu 380 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny pro jednotlivý kongener I-PCB u celkem pěti kongenerů. Vzorek sedimentu odebraný z požární nádrže poblíž výpusti požární nádrže přesáhl indikátorovou hodnotu 380 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny pro jednotlivý kongener u kongeneru PCB 28, jehož koncentrace v sedimentu činí 392 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny sedimentu. Všechny vzorky odebrané mimo zájmový areál mají nižší koncentrace PCB, než jsou indikátorové hodnoty PCB v zeminách pro kategorii ostatní plochy.

Z hlediska znečištění zemědělské půdy nebyla nalezena kontaminace, která by přesáhla legislativní limity. Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, vymezuje nejvyšší přípustný obsah škodlivých látek v zemědělské půdě. Hodnotu přípustného znečištění zemědělské půdy nalezneme v tabulce č. 2 v příloze č. 1 této vyhlášky a pro Σ 7 I-PCB je stanovena 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny. Z hlediska obsahu PCB kritériím pro zemědělskou půdu nevyhovují pouze dva vzorky. Jedná se opět o vzorek půdy z deponie znečištěných zemin a o vzorek sedimentu z požární nádrže. Zmíněné dva vzorky nebyly odebrány na ploše, která by byla využívána jako zemědělská půda, tudíž z hlediska zemědělského půdního fondu nebyla nalezena relevantní kontaminace PCB.

Koncentrace PCB ve dvou odebraných vzorcích zemin a sedimentů překračují další legislativní kritéria. Příloha č. 1 vyhlášky č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě, stanoví limitní hodnoty rizikových látek v sedimentu. Příloha č. 10 vyhlášky č. 294/2005 Sb., o požadavcích na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu, stanoví limitní hodnoty kontaminantů v materiálech používaných na skládkách. Limitní hodnoty pro obsah Σ 7 I-PCB jsou shodně pro obě zmíněné vyhlášky stanoveny na 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny. Uvedené limitní hodnoty překročily již zmíněné vzorky: zemina z deponie kontaminovaných zemin (Σ 7 I-PCB 351

670 µg/kg sušiny) a sediment z požární nádrže nedaleko výpusti (Σ 7 I-PCB 351 670 µg/kg sušiny). Ostatní vzorky zemin a sedimentů kritéria zmíněných vyhlášek splňují. Z uvedených důvodů nelze sediment z požární nádrže aplikovat na zemědělský půdní fond jako hnojivo. Dále pak nelze sediment z požární nádrže ani zeminu z deponie používat jako vrchní vrstvu skládky nebo je aplikovat na povrchu terénu. Právě v případě deponie zeminy lze hovořit o porušení tohoto ustanovení. Zemina na deponii obsahuje více než 1700 krát vyšší hodnotu Σ 7 I-PCB než stanovuje vyhláška pro uložení na povrch terénu. Přestože je kontaminovaná zemina na deponii pouze uskladněna a nejedná se o její trvalé zapravení do povrchu terénu, lze v tomto případě hovořit o obdobné situaci, protože zemina je na předmětné deponii vystavena povětrnostním vlivům po dobu dvaceti let.

Naše výsledky nepotvrdily významné šíření PCB z deponie kontaminovaných zemin po areálu úložiště nebezpečných odpadů ani ve směru odtoku do vodních těles (potoku a rybníku) mimo zájmový areál. Zvýšené hodnoty PCB byly nalezeny pouze v sedimentu z požární nádrže v místě poblíž výpusti, což dokládá, že do určité míry k únikům uskladněného PCB dochází. Úniky nejsou tak významné, abychom naměřili zvýšené hodnoty PCB ve směru odtoku v Přepadovém rybníku. Vzhledem k omezenému rozsahu našeho vzorkování nelze šíření PCB odtokem povrchové vody z areálu úložiště nebezpečného odpadu zcela vyloučit, zvláště pokud přihlédneme ke stáří a stavu melioračního systému. Rozsáhlejší síť odběrových míst by mohla odhalit úniky PCB na jiných místech, protože mohlo dojít ke změnám v odtokových poměrech z areálu úložiště. Vývoj změřených koncentrací PCB v požární nádrži za uplynulých 17 let (tabulka 12) dokládá, že míra kontaminace není stálá, ale výrazně se měnila. Podobná situace platí také pro Přepadový rybník, kde jsou ovšem koncentrace mnohem nižší. Kolísání koncentrací PCB v sedimentech požární nádrže a Přepadového rybníka je pravděpodobně způsobeno možnými změnami při hydrologických událostech nebo technologických zásazích na vodních tělesech. Jak dokládají hodnoty koncentrací PCB z října 1999, vyšší míra kontaminace při náhlé události není zcela vyloučena nejen v požární nádrži, ale i v Přepadovém rybníku. Pokles koncentrací PCB v Přepadovém rybníku a požární nádrži od roku 1999 je pravděpodobně způsoben odnosem a rozředěním PCB dále v povodí, kde se nachází rozsáhlá rybníční soustava.

Tabulka 12: Vývoj koncentrací PCB v sedimentech ve sledovaném zájmovém území.

Datum	Požární nádrž		Přepadový rybník		Zdroj
	Σ 6 PCB [µg/kg sušiny]	Σ 7 PCB [µg/kg sušiny]	Σ 6 PCB [µg/kg sušiny]	Σ 7 PCB [µg/kg sušiny]	
26. 5. 1999	< 200	< 200	< 200	< 200	[19]
15. 10. 1999	16 220	17 300	670	820	[20]
19. 10. 1999	-	574	-	17	[11]
4. 4. 2000	-	-	-	192,4 a 3,63	[11]
16. 7. 2004	-	46,8 a 61,2	-	-	[11]
10. 7. 2007	245,77	272,7	11,22	11,74	[11]
31. 3. 2015	5,63	8,43	3,64	3,98	tato studie
1. 9. 2015	560,1	577,2	< 0,3	< 0,35	tato studie

Metodický pokyn MŽP [15] stanovující indikátory znečištění zemin uvádí pro látky ze skupiny PCDD/F kritéria pro 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzodioxin a pro sumu kongenerů dibenzo-p-dioxinů se šesti atomy chlóru neboli hexachloro-dibenzodioxiny (tabulka 11). Při srovnání naměřených výsledků s indikátory znečištění zemin nepřesahují vzorky odebrané v areálu úložiště nebezpečného odpadu indikátorové hodnoty pro PCDD/F na průmyslových plochách. Stejně tak všechny vzorky odebrané mimo zájmový areál mají nižší koncentrace PCDD/F, než jsou indikátorové hodnoty PCDD/F v zeminách pro kategorii ostatní plochy.

Pokud bychom provedli srovnání naměřených koncentrací PCDD/F s vyhláškou č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, hodnoty PCDD/F I-TEQ na deponii a v požární nádrži několikanásobně překračují stanovenou hodnotu přípustného znečištění zemědělské půdy (5 ng/kg sušiny). Zmíněné vzorky nebyly odebrány na ploše, která by byla využívána jako zemědělská půda, tudíž z hlediska zemědělského půdního fondu nebyla nalezena relevantní kontaminace PCDD/F.

Přestože nebyly nalezeny hodnoty překračující indikátorové hodnoty kontaminace zemin PCDD/F ani nedošlo k překročení přípustného znečištění PCDD/F na zemědělské půdě, lze deponii kontaminovaných zemin považovat za potenciální zdroj PCDD/F, kterým se zmíněné kontaminanty mohou šířit minimálně do požární nádrže v areálu skladu nebezpečného odpadu.

Z hlediska kontaminace HCH všechny odebrané vzorky zemin a sedimentů nepřekročily indikátory znečištění dle Metodického pokynu MŽP [15] ani hodnoty přípustného znečištění zemědělské půdy dle vyhlášky č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Na základě našich výsledků nebyl v samotném areálu skladu nebezpečných odpadů lokalizován zdroj možné kontaminace HCH. Mírně zvýšená koncentrace HCH byla nalezena jen v požární nádrži, takže nelze ani potenciální zdroj kontaminace HCH v areálu skladu nebezpečných odpadů vyloučit.

Metodický pokyn MŽP [15] stanovující indikátory znečištění zemin uvádí pro DDT a jeho metabolity zvlášť kritéria pro sumy izomerů DDT, DDE a DDD (tabulka 11). Při srovnání naměřených výsledků s indikátory znečištění zemin nepřesahují žádné odebrané vzorky indikátorové hodnoty pro sumy izomerů jednotlivých metabolitů DDT na průmyslových a ostatních plochách.

Pokud bychom provedli srovnání naměřených koncentrací sumy šesti izomerů DDT a jeho metabolitů s vyhláškou č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, pouze hodnota sumy šesti izomerů DDT a jeho metabolitů v požární nádrži přesahuje hodnotu nejvyššího přípustného znečištění na zemědělských půdách (75 µg/kg sušiny). Tento vzorek nebyl odebrán na ploše, která by byla využívána jako zemědělská půda, tudíž z hlediska zemědělského půdního fondu nebyla nalezena relevantní kontaminace DDT.

Limitní hodnota koncentrace sumy DDT a jeho metabolitů je dle přílohy č. 1 vyhlášky č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě, stanovena na 100 µg/kg sušiny. Tudíž sediment z požární nádrže nedosahuje tak vysoké koncentrace, že by nemohl být z hlediska obsahu DDT aplikován jako hnojivo na zemědělskou půdu. Ovšem dle našich výsledků dosahuje 80 % limitní hodnoty, což značí minimálně přítomnost kontaminantu v areálu skladu nebezpečného odpadu. Na základě našich výsledků nebyl významný zdroj kontaminace DDT v areálu skladu nebezpečných odpadů lokalizován.

5.2 Organické vzorky

Pro posouzení zdravotní závadnosti organických vzorků, které slouží jako potraviny nebo krmiva, jsou pro sledované kontaminanty (PCB, PCDD/F, HCH a DDT) stanoveny hygienické limity, které jsou zakotveny v legislativě. Přítomnost PCB a PCDD/F v organických vzorcích byla posuzována podle maximálních limitů kontaminantů uvedených v nařízení Komise EU č. 1881/2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách [21]. Přítomnost HCH a

DDT v organických vzorcích byly srovnány s maximálními limity reziduí dle nařízení Komise (EU) č. 149/2008 ze dne 29. ledna 2008, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 396/2005 vytvořením příloh II, III a IV, které stanoví maximální limity reziduí u produktů uvedených v příloze I uvedeného nařízení. [22]. Srovnání organických vzorků s hygienickými limity umožňuje posoudit znečištění potravních řetězců obyvatel žijících v okolí zájmového areálu a případná zdravotní rizika.

V nařízení Komise EU č. 1881/2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách [21] jsou uvedeny maximální limity PCB a PCDD/F pro svalovinu ulovených volně žijících sladkovodních ryb, s výjimkou diadromních druhů ulovených ve sladkých vodách, a výrobky z ní, dále pak pro slepičí vejce a vaječné výrobky. Ve zmíněném nařízení ani v jiném právním předpise nejsou uvedeny maximální limity PCB a PCDD/F pro pšenici nebo obiloviny. Maximální limity jsou ve zmíněném předpisu stanoveny pro Σ 6 I-PCB, PCDD/F WHO-TEQ a Σ WHO-TEQ a tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 11.

Jediný rybí vzorek nalezený u přepadového rybníka obsahoval pozitivní nález PCB a PCDD/F, ale ve sledovaných ukazatelích, pro které jsou stanoveny legislativní hygienické limity, bez problémů vyhověl. Tento závěr je také v souladu s výsledky sedimentů odebraných v Přepadovém rybníku, ve kterém nebyly nalezeny výrazně zvýšené hodnoty uvedených kontaminantů. Přesto je vhodné upozornit na nález z roku 1999 [11], kdy byl z Přepadového rybníka odebrán vzorek ryb, který obsahoval 126 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny Σ 7 I-PCB. Uvedený vzorek nepřesáhl hygienický limit pro PCB podle v té době platné vyhlášky (2 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny), ale zcela jistě by přesáhl současný hygienický limit, který je pro Σ 6 I-PCB stanoven na 75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny.

Všechny čtyři vzorky vajec vykázaly pozitivní nález PCB a PCDD/F, přičemž tři vzorky vajec přesahují pro uvedené kontaminanty hygienické limity. Maximální limit Σ 6 I-PCB pro vejce a vaječné výrobky je dle uvedeného nařízení stanoven na 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tuku a je překročen u vzorku vajec paní V. Tento vzorek obsahuje 41,55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tuku Σ 6 I-PCB. Zbylé tři vzorky obsahují zvýšené hodnoty Σ 6 I-PCB na úrovni 25 % nebo 50 % maximálního limitu. Maximální limit PCDD/F WHO-TEQ pro vejce a vaječné výrobky je 2,5 ng/kg tuku a je přesažen u dvou vzorků vajec od pana S (5,29 ng/kg tuku a 3,16 ng/kg tuku). Maximální limit pro Σ WHO-TEQ pro vejce a vaječné výrobky je stanoven na 5 ng/kg tuku a je přesažen u celkem třech vzorků: jeden vzorek vajec od paní V (9,07 ng/kg tuku) a dva vzorky vajec od pana S (9,03 ng/kg tuku a 5,8 ng/kg tuku). Jediný vzorek (vejce pana D), který vyhověl zmíněným třem legislativním maximálním limitům pro skupiny látek PCB a PCDD/F, obsahoval přes 50 % hodnot maximálních limitů pro Σ 6 I-PCB a pro Σ WHO-TEQ. Z porovnání koncentrací PCB a PCDD/F ve vajíčkách s maximálními limity uvedenými v legislativě vyplývá, že jsou vajíčka ve většině sledovaných domácích chovů ve Lhencích nevhodná pro konzumaci.

V nařízení Komise (EU) č. 149/2008 ze dne 29. ledna 2008, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 396/2005 vytvořením příloh II, III a IV, které stanoví maximální limity reziduí u produktů uvedených v příloze I uvedeného nařízení [22], jsou uvedeny maximální limity reziduí pesticidů. Maximální limit reziduí neboli *maximum residue level* je nejvyšší koncentrace reziduí konkrétního pesticidu, který je zákonem tolerován v nebo na povrchu potraviny či krmiva při aplikaci správné zemědělské praxe. V uvedeném nařízení jsou uvedeny maximální limity reziduí α -HCH, β -HCH, γ -HCH, Σ HCH (bez izomeru γ) a Σ 4 DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE a p,p'-DDD) pro slepičí vejce a pšenici. Jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce 11. Ve zmíněném nařízení nejsou uvedeny maximální limity látek ze skupin HCH a DDT pro sladkovodní ryby s odkazem na to, že maximální limity reziduí pro produkty rybolovu se neuplatní, dokud nebudou jednotlivé produkty určeny a zaneseny do seznamu přílohy I nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 396/2005. Přestože nejsou pro produkty rybolovu prozatím legislativně určeny maximální limity reziduí pesticidů, jsou pro účely této studie použity již neplatné legislativní limity ze zrušené

vyhlášky č. 381/2007 Sb., o stanovení maximálních limitů reziduí pesticidů v potravinách a surovinách, která určovala maximální limity reziduí pesticidů ve sladkovodních rybách [23]. Pracovní „maximální limity reziduí“ γ -HCH, \sum HCH (součet izomerů α a β), \sum 4 DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE a p,p'-DDD) pro sladkovodní ryby jsou uvedeny v tabulce 11. V tabulce uvedené hodnoty jsou totožné s hodnotami, které používá Státní veterinární správa v případě, že nejsou u některých látek limity legislativně stanoveny. Státní veterinární správa je označuje jako tzv. „akční limity“ (intervenční prahové hodnoty) při jejichž překročení je žádoucí hledat zdroj kontaminace a přijmout opatření k jeho omezení nebo odstranění. [24]

Odebrané vzorky ryb a pšenice vyhovují uvedeným kritériím pro potraviny a krmiva. Jediný rybí vzorek nalezený u přepadového rybníka nedosahuje detekčního limitu pro HCH a přestože obsahuje pozitivní nález DDT, nedosahuje ani 10 % pracovního maximálního limitu reziduí pro \sum 4 DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE a p,p'-DDD). Jediný vzorek pšenice obsahuje pozitivní nález HCH a DDT, ale nedosahuje ani 20 % stanovených maximálních limitů reziduí pro γ -HCH, \sum HCH (součet izomerů α a β) a \sum 4 DDT. Vzorek pšenice z pole v blízkosti zájmového areálu a vzorek ryby z Přepadového rybníku nejsou podle uvedených výsledků z hlediska obsahu reziduí pesticidů kontaminovanou složkou potravin místních obyvatel a potenciálním rizikem pro veřejné zdraví.

Polovina vzorků vajíček z hlediska obsahu HCH hygienickým limitům nevyhovuje. Vzorky vajíček vykazují ve všech případech pozitivní nález některého z izomerů HCH. Přestože žádný ze vzorků nepřesahuje maximální limit reziduí pro α -HCH a β -HCH, dva vzorky vajíček od pana S (s hodnotami 24,97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ celkové hmotnosti a 12,22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ celkové hmotnosti) přesahují maximální limit reziduí pro γ -HCH (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ celkové hmotnosti). Vajíčka od pana S jsou v současnosti z hlediska obsahu HCH kontaminovanou složkou potravin místních obyvatel a potenciálním rizikem pro veřejné zdraví.

Všechny vzorky vajíček obsahují pozitivní nález DDT, ale všechny vyhovují legislativním hygienickým limitům. Maximální limit reziduí \sum 4 DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE a p,p'-DDD) je pro slepičí vajíčka dle legislativního nařízení 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ celkové hmotnosti. Přestože není uvedená hodnota u odebraných vzorků vajíček překročena, dva vzorky obsahují zhruba 70 % hodnoty maximálního limitu reziduí \sum 4 DDT. Jedná se o jeden vzorek vajíček pana S (35,86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ celkové hmotnosti) a vzorek vajíček pana D (34,26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ celkové hmotnosti). Přestože vajíčka pocházející z Lhenic vyhovují maximálním limitům reziduí pro DDT, je u nich nápadně zvýšená koncentrace tohoto kontaminantu, což si zaslouží budoucí monitoring.

6. Závěr

V areálu úložiště byly v půdě na deponii kontaminovaných zemín a v sedimentu požární nádrže nalezeny významné koncentrace PCB. Mimo areál úložiště, včetně vodních těles, do kterých je odváděna voda z požární nádrže, nebyly nalezeny koncentrace PCB, které by přesahovaly legislativně stanovené indikátory znečištění zemín. Přestože se na samotné ploše areálu úložiště nacházejí extrémně kontaminované zeminy, na základě naměřených výsledků se neprokázalo aktuální významné šíření kontaminace skrze odtok povrchové vody z areálu úložiště. Ačkoliv v řadě případů byly nalezeny měřitelné hodnoty PCDD/F, HCH a DDT v půdě a sedimentech v areálu úložiště nebo v jejím okolí, zjištěné hodnoty nepřevyšovaly legislativní hodnoty znečištění zemín.

Organické vzorky vykazaly kontaminaci do té míry, že představují zdravotní riziko. Koncentrace PCB, PCDD/F, HCH a DDT ve vzorcích ryb a pšenice byly měřitelné, ale nepřevyšovaly legislativně stanovené hygienické limity pro potraviny. Především rybí vzorek potvrdil výše uvedený závěr, že nedochází k významné kontaminaci vodních těles ve směru odtoku povrchové vody z areálu úložiště. Naopak vzorky vajíček z domácích chovů z okolí úložiště měly zvýšené

koncentrace všech sledovaných kontaminantů. V případě PCB a PCDD/F nesplňovaly tři ze čtyř vzorků vajíček legislativní hygienické limity, u HCH je nesplňovaly dva vzorky a u DDT sice hygienické limity splněny byly, ale dva vzorky dosahovaly až 70 % hodnoty hygienického limitu. Deponované kontaminované zeminy obsahují více než 1700 krát vyšší koncentrace PCB než stanovuje vyhláška pro uložení na povrch terénu. Právě nezakryté deponie vysoce kontaminovaných zemín by mohly představovat potenciální cestou kontaminace potravinových řetězců skrze přenos vzdušnou cestou.

Dle národního seznamu priorit pro odstranění starých ekologických zátěží náleží předmětné lokalitě prioritní A3.1, pro kterou je náprava bezodkladně nutná. Námi zjištěné výsledky potvrdily kontaminaci potravin produkovaných v okolí areálu úložiště, což potvrdilo kategorizaci území ve zmíněném seznamu.

7. Navrhované řešení

Stav, ve kterém se nachází sklad nebezpečných odpadů v Lhenicích, vyžaduje vzhledem ke zjištěným skutečnostem bezodkladnou nápravu. Odpady s obsahem perzistentních organických polutantů, které se na lokalitě nacházejí, je třeba dekontaminovat metodami, které dále nepoškozují životní prostředí. Výsledkem dekontaminace by měla být téměř stoprocentní likvidace perzistentních organických polutantů, přičemž během tohoto procesu je potřeba zabránit nekontrolovaným únikům toxických látek. Z toho důvodu je potřeba mít možnost všechny výstupní složky analyzovat a v případě nutnosti vrátit odpady zpět do dekontaminačního procesu.

Jedním ze základních kritérií pro výběr dekontaminační technologie by měla být účinnost destrukce perzistentních organických polutantů. Účinnost destrukce je poměr množství kontaminantů vstupujících do procesu k množství kontaminantů, které z procesu vycházejí v plynných, kapalných a pevných emisích nebo ve formě pevných zbytků. Účinnost destrukce (DE) je někdy zaměňována za takzvanou účinnost destrukce a přesunu (DRE), která sleduje pouze množství kontaminantů v emisích vypuštěných do ovzduší a opomíjí kontaminanty v pevném podílu. [25]

Během procesu dekontaminace mohou být rizikové především vedlejší reakce vedoucí ke vzniku nezamýšlených toxických produktů, jakou jsou PCDD/F. To je typické především pro spalovací procesy dekontaminace. [26] Přestože opatření na ochranu ovzduší vedla k redukci PCDD/F v plynných emisích, za určitých okolností současně vedly ke zvýšení koncentrací PCDD/F v popílcích a dalších pevných zbytcích z čištění plynných spalin. Tyto toxické vedlejší produkty mohou v budoucnu dále vstupovat do životního prostředí a potravních řetězců.

S ohledem na účinnost destrukce lze pro sanaci nebezpečného odpadu ve Lhenicích doporučit nespalovací technologie. Tyto technologie využívají fyzikální a chemické procesy, které přemění odpady s perzistentními organickými polutanty na méně škodlivé sloučeniny. Následuje výčet pěti nespalovacích technologií, které jsou vzhledem k úrovni jejich vývoje, cenové dostupnosti a současně jsou vzhledem k účinnosti destrukce vhodné pro sanaci předmětné lokality.

7.1 Chemická redukce v plynné fázi

Chemická redukce v plynné fázi (*gas-phase chemical reduction* zkráceně GCPR) představuje proces chemické redukce organických sloučenin v plynné fázi vodíkem při teplotě 850 °C nebo vyšší a za nízkého tlaku. Organické sloučeniny jsou zcela redukovány na metan, kyselinu chlorovodíkovou, která je dále neutralizována, a menší množství nízkomolekulárních uhlovodíků. Je možné ji použít na kapalné i pevné odpady s vysokým obsahem DDT, HCB a látek s obsahem

PCDD/Fs a PCB. U pevných i kapalných odpadů je nutná předúprava. Tato technologie může být použita jako mobilní zařízení nebo jako pevně umístěná jednotka.

7.2 Zásaditý katalytický rozklad

Technologii zásaditého katalytického rozkladu (*base catalysed decomposition* zkráceně BCD) vyvinula americká Agentura pro ochranu životního prostředí (*Environmental Protection Agency* zkráceně EPA). Skládá se ze dvou oddělených kroků. První z nich je termální desorpce, při které jsou z ošetřovaného média při teplotách 200-400 °C vyextrahovány kontaminanty. Ty jsou následně v druhé fázi ve formě čistých sloučenin rozloženy chemickou reakcí. K dehalogenaci dochází v reaktoru při teplotě 236 °C po smíchání vyextrahovaných kontaminantů s chemickou směsí s hydroxidem sodným. Tato technologie umožňuje úpravu tekutých odpadů, zemin, kalů a sedimentů kontaminovaných zejména PCB a PCDD/F. Ošetřená zemina může být použita znovu na původním místě jako výplň. Tato technologie může být buď umístěna na stálo anebo použita v podobě mobilních jednotek. [27]

7.3 Oxidace superkritickou vodou

Oxidace superkritickou vodou (*supercritical water oxidation* zkráceně SCWO) je obecně rozklad organických látek v superkritické vodě. Superkritická fáze vody nastává za vysokých teplot a tlaku (374 °C a 24-28 MPa). V superkritické vodě se stávají organické znečišťující látky ve vodě rozpustné a reagují rychle s přidanými oxidanty. Konečnými produkty rozkladu jsou oxid uhličitý, voda a minerální kyseliny a soli. Kromě čištění odpadních vod je technologie SCWO využívána také pro ošetření půdy, kalů a tekutých odpadů kontaminovaných PCB a pesticidy, stejně jako například pro nebezpečný odpad z armádních zdrojů s halogenovanými látkami v nízkých i vysokých koncentracích. [28] Technologie je mobilní. [29]

7.4 Sodíková redukce

Sodíková redukce (*sodium reduction* zkráceně SR) je hojně využívána při in situ odstraňování nízkého i vysokého obsahu PCB z transformátorových olejů. Základním principem je redukce PCB rozptýleným metalickým sodíkem v minerálním oleji, což vede ke vzniku nehalogenovaných bifenyly, chloridu sodného, vody a olejů na bázi ropy. Stejně jako u ostatních systémů, které nezahrnují samotnou destrukci transformátorů samotných, jsou zde obavy ze zbytků PCB v porézních materiálech transformátorů, neboť oleje z transformátorů jsou ošetřovány in situ. Porézní materiál transformátorů ovšem nedokážou zpracovat ani spalovny odpadů. Sodíková redukce je široce využívána pro zpracování odpadů s PCB již více než dvacet let. Hodila by se tedy pro likvidaci PCB v roztoku, méně vhodná je pro dekontaminaci zemin.

7.5 Mechanicko-chemická dehalogenace

Metodou mechano-chemické dehalogenace (*mechanochemical dehalogenation* zkráceně MCD nebo také ball milling) se v reaktorech rozkládají PCB a další organické chlorované látky na základní stavební uhlovodíky. Za přítomnosti alkalických kovů a nízké koncentrace vodíku probíhá redukční dehalogenace. Může být použita na kontaminované materiály nebo na koncentrované či čisté látky bez ohledu na jejich skupenství. Polutanty jsou eliminovány přímo v kontaminovaném materiálu. I když mechanicko-chemická degradace probíhá za nízkých teplot, uvnitř mlýnu dosahují teploty až několika tisíc °C, protože pevné částice se při vysoké rychlosti třou s pevným povrchem. Reaktory pro tuto technologii jsou dostupné v různých velikostech a konstrukcích, takže je možné likvidovat i několik tun materiálu naráz. Mechanicko-chemická redukce je ekonomicky efektivní a je také příznivá k životnímu prostředí díky nízkým nárokům na energii. Díky mírným podmínkám, za

kterých reakce probíhá, a uzavřenému systému nejsou předpokládány žádné toxické emise do prostředí. [30]

8. Literatura

- [1] Van der Oost R., Opperhuizen A, Satumalay K., Heida H., Vermeulen N. P. E. (1996): Biomonitoring aquatic pollution with feral eel (*Anguilla anguilla*) I. Bioaccumulation: biota-sediment ratios of PCBs, OCPs, PCDDs and PCDFs. *Aquatic Toxicology* 35: 21-46.
- [2] Leonards P., Hattum B., Leslie H. (2009): Assessing the risks of persistent organic pollutants to top predators: A review of approaches. *Integrated Environmental Assessment and Management* 4 (4): 386–398.
- [3] Figueiredo K., Mäenpää K., Leppänen M. T., Kiljunen M., Lyytikäinen M., Kukkonen J. V. K., Hannu Koponen H., Biasi C., Martikainen P. J. (2014): Trophic transfer of polychlorinated biphenyls (PCB) in a boreal lake ecosystem: Testing of bioaccumulation models. *Science of the Total Environment* 466–467: 690–698.
- [4] Storelli M. M., Zizzo N. (2015): Occurrence of organochlorine contaminants (PCBs, PCDDs and PCDFs) and pathologic findings in loggerhead sea turtles, *Caretta caretta*, from the Adriatic Sea (Mediterranean Sea). *Science of The Total Environment* 472: 885-861.
- [5] Yasuhara A., Katami T., Shibamoto T. (2014): Evidence of PCDD/Fs and PCBs Contamination in Trees Grown in Forests Far from Their Production and Contamination-Free Areas. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 93: 365–369.
- [6] Murtomaa-Hautala M., Viluksela M., Ruokojärvi P., Rautio A. (2015): Temporal trends in the levels of polychlorinated dioxins, -furans, -biphenyls and polybrominated diethyl ethers in bank voles in Northern Finland. *Science of the Total Environment* 526: 70-76.
- [7] Morales L., Dachs J., González-Gaya B., Hernán G., Ábalos M., Abad E. (2014): Background Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in the Global Oceanic Atmosphere. *Environmental Science and Technology* 48 (17): 10198–10207.
- [8] Weihe P., Grandjean P., Debes F., White R. (1996): Health implications for Faroe Islanders of heavy metals and PCBs from pilot whales. *Science of The Total Environment* 186 (1-2): 141-148.
- [9] Quinete N., Schettgen T., Bertram J., Kraus T. (2014): Occurrence and distribution of PCB metabolites in blood and their potential health effects in humans: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 21: 11951–11972.
- [10] Gore A. C., Chappell V. A., Fenton S. E., J. Flaws J. A., Nadal A., Prins G. S., Toppari J., Zoeller R. T. (2015): Executive Summary to EDC-2: The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine-Disrupting Chemicals. *Endocrine Reviews* 36.
- [11] Eckhardt P. (2007): Bývalé EBC Lhenice – monitoring kontaminace PCB. Znalecký posudek, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka v.v.i., 23 stran.
- [12] Pitter P. (2009): Hydrochemie: celost. vysokošk. učebnice pro stud. vys. škol chemickotechnologických oborů. Praha VŠCHT, ISBN 978-80-7080-701-9.
- [13] Van den Berg M., Birnbaum L. S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R. E. (2006): The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93(2): 223–241.
- [14] Kutz F. W., Barnes D. G., Bottimore D. P., Greim H., Bretthauer E. W. (1990): The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *Chemosphere* 20: 751-757.
- [15] Metodický pokyn MŽP: Indikátory znečištění 2013, Příloha 1: Přehled hodnot indikátorů znečištění zemin, půdního vzduchu a podzemní vody.
- [16] Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
- [17] Vyhláška č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě.

- [18] Vyhláška č. 294/2005 Sb., požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu.
- [19] Hornák M., Teska J. (1999): Posouzení kvality podzemních a povrchových vod ovlivněných provozem EBC Lhenice. Studie zpracovaná společností EnviCon G s.r.o., 58 stran.
- [20] Bíža L. (1999): Zpráva o odběrech vzorků vody, zemin a výsledcích chemických analýz. Oddělení ochrany vod, Česká inspekce životního prostředí, 20 stran.
- [21] Nařízení Komise (EU) č. 1881/2006 ze dne 19. prosince 2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách.
- [22] Nařízení Komise (EU) č. 149/2008 ze dne 29. ledna 2008, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 396/2005 vytvořením příloh II, III a IV, které stanoví maximální limity reziduí u produktů uvedených v příloze I uvedeného nařízení.
- [23] Vyhláška č. 381/2007 Sb., o stanovení maximálních limitů reziduí pesticidů v potravinách a surovinách.
- [24] Drápal J., Haldová S., Rejhtarová M., Honzlová A., Rosmus J., Šimáková A., Koláčková M., Hedbávný P., Tajmr M. (2015): Kontaminace potravinového řetězce cizorodými látkami - Situace v roce 2014. Informační bulletin Státní veterinární správy, č. 1 / 2015.
- [25] Costner P. (2004): Non-combustion technologies for the destruction of PCBs and other POPs wastes: Civil society, international conventions and technological choices. Greenpeace International, Amsterdam.
- [26] Wu B., Chen H., Wang S.J., Wai C.M., Liao W., Chiu K. (2012): Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, 88(7), 757-768.
- [27] Rahuman M.M.S.M., Pistone L., Trifiro F., Miertus S. (2000): Destruction technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs). ICS-UNIDO PUBLICATIONS.
- [28] Veriansyah B., Kim J.D. (2007): Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review. *Journal of Environmental Sciences* 19, 513-522.
- [29] Marulanda V., Bolaños G. (2010): Supercritical water oxidation of a heavily pcb-contaminated mineral transformer oil: Laboratory-Scale data and economic assessment. *The Journal of Supercritical Fluids*, 54(2), 258-265.
- [30] Birke V., Mattik J., Runne D. (2004): Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants. *Journal of Materials Science* 39: 5111-5116.