

# Znečištění vodních toků perzistentními organickými polutanty ve vybraných zájmových oblastech

Mgr. Václav Mach  
RNDr. Jindřich Petrlík



© Arnika – program Toxické látky a odpady  
Praha – březen 2016



Podpořeno grantem z Islandu, Lichtenštejska a Norska v rámci EHP fondů  
[www.fondnno.cz](http://www.fondnno.cz) a [www.eeagrants.cz](http://www.eeagrants.cz)



# **Znečištění vodních toků perzistentními organickými polutanty ve vybraných zájmových oblastech**

Mgr. Václav Mach  
RNDr. Jindřich Petrlík



Arnika – program Toxické látky a odpady

## Souhrn

Celkem bylo analyzováno patnáct říčních sedimentů a čtyři vzorky ryb z lokalit na vodních tocích v České republice. Cílem bylo získat údaje o zatížení říčních ekosystémů perzistentními organickými polutanty. Vzorkované lokality se nacházejí v pěti zájmových oblastech, které byly vybrány cíleně v blízkosti potencionálních zdrojů kontaminace. Široká škála sledovaných látek zahrnovala polychlorované bifenyly, dioxiny, polycyklické aromatické uhlovodíky, perfluorované sloučeniny a bromované zpomalovače hoření.

Ze sledovaných zájmových oblastí je nejvíce znečištěné povodí Labe v Ústí nad Labem, kde byly překročeny limity pro aplikaci sedimentů na zemědělský půdní fond na jedné lokalitě u polychlorovaných bifenyly a na jedné lokalitě u polycyklických aromatických uhlovodíků. Dále vzorek ryb z Labe v Ústí nad Labem překročil hygienické normy pro potraviny u polychlorovaných bifenyly a dioxinů, a dále překročil normu environmentální kvality vod u perfluoroktansulfonátu a polybromovaných difenyletherů.

Relativně vysoké koncentrace polychlorovaných bifenyly byly nalezeny také v sedimentech Labe v Litoměřicích, kde jejich koncentrace překročila normu pro využití sedimentu k aplikaci na zemědělský půdní fond. V zájmové oblasti povodí Odry v Ostravě byly v říčních sedimentech nalezeny relativně vysoké koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků. Sedimenty z Odry a Černého potoka překračují u polycyklických aromatických uhlovodíků normu pro aplikaci na zemědělský půdní fond. Relativně vysoké hodnoty dioxinů pak byly nalezeny v Klíšském potoce.

## Obsah

1 Úvod.....	4
2 Metodika.....	6
2.1 Lokality a odběr vzorků .....	6
2.2 Chemické analýzy .....	8
3 Výsledky .....	10
3.1 Sedimenty .....	10
3.2 Ryby.....	11
4 Diskuse.....	13
4.1 Výskyt polychlorovaných bifenyly v sedimentech .....	13
4.2 Polychlorované bifenyly v Labi .....	14
4.3 Výskyt dioxinů v sedimentech.....	15
4.4 Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků v sedimentech .....	16
4.5 Výskyt perfluorovaných látek v sedimentech .....	17
4.6 Výskyt bromovaných zpomalovačů hoření v sedimentech.....	17
4.7 Výskyt PCB, dioxinů a PAH ve vzorcích ryb .....	18
4.8 Výskyt PFC a BFR ve vzorcích ryb .....	19
5 Závěr .....	20
6 Literatura .....	21

## 1 Úvod

Perzistentní organické polutanty jsou toxické sloučeniny, kterým je oprávněně věnována významná mezinárodní pozornost. Krom toxických vlastností je důvodem především jejich dlouhodobé přetrvávání a hromadění 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 byly nejproblematictější perzistentní organické polutanty regulovány na mezinárodní úrovni. S vývojem poznání a komerčním využíváním stále většího množství průmyslově vyráběných chemických sloučenin se seznam takto regulovaných látek stále rozšiřuje.

Většina perzistentních organických polutantů (POP) jsou halogenované uhlovodíky. Nejčastěji se jedná o látky chlorované, ale patří sem také řada látek obsahujících brom a fluor. Některé POP jsou sloučeniny bez heteroatomů. Mezi POP jsou řazeny sloučeniny ze skupin látek, jako jsou polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) - souhrnně označované jako dioxiny (PCDD/F), polychlorované bifenyly (PCB), organochlorované pesticidy (např. DDT, mirex, eldrin, dieldrin, endosulfan), polykyklické aromatické uhlovodíky (PAH), perfluorované sloučeniny (PFC) nebo bromované zpomalovače hoření (BFR).

Kromě vysoké chemické odolnosti se POP vyznačují některými dalšími společnými vlastnostmi, 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. Schopnost hromadit se v živých tkáních je u různých POP odlišná v závislosti na jejich chemických vlastnostech. [1, 2] U většiny POP je bioakumulace umožněna jejich vysokou rozpustností v tucích, což je typické pro PCB, dioxiny, PAH a některé BFR. Výjimku tvoří PFC, které jsou nejen hydrofobní, ale také lipofobní – nerozpustné v tucích. Jejich schopnost bioakumulace je dána vazbou na proteiny. Biomagnifikace nastává, pokud koncentrace potenciálního kontaminantu stoupá se stoupajícím trofickým stupněm daného organismu. Jedná se v podstatě o narůstání koncentrace v průběhu potravního řetězce. Nejvyšší koncentrace řady kontaminantů jako dioxiny a PCB byly v různých ekosystémech nalezeny v tělech organismů na vrcholu potravní pyramidy. [3, 4, 5]

Další vlastností POP je jejich schopnost dálkového transportu. Kvůli tomu jsou dnes látky, jako jsou PCB, dioxiny a PFC, 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. [6, 7, 8, 9] Na rozdíl od většiny POP jsou PAH přirozenou součástí životního prostředí, ale lidská činnost se významnou měrou podílí na zvyšování jejich koncentrací v biosféře a na rozšiřování v oblastech bez jejich přirozených zdrojů. [10] S kontaminací potravních řetězců a nekontrolovatelným globálním rozšířením POP je spojena také postupná kontaminace potravin a to v okolí zdrojů POP nebo často také ve vzdálených oblastech. [11, 12, 13]

Pro PCB, dioxiny, PAH, PFC i BFR byla u lidí zjištěna celá řada zdravotních rizik, jako jsou teratogenita, karcinogenita, narušení hormonální činnosti nebo poškození vnitřních orgánů. [14, 15, 16] Toxický efekt řady sloučenin ze skupiny PFC a BFR není stále dostatečně prozkoumán. Z výše uvedených důvodů byly PCB a dioxiny již 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 POP. V roce 2009 přibýly na seznam látek Stockholmské úmluvy některé látky patřící mezi BFR (některé polybromované bifenyly a polybromované difenylethery) a PFC (perfluoroktansulfonát, jeho soli a perfluoroktansulfonylfluorid). Poslední látkou přidanou na seznam látek Stockholmské úmluvy byl v roce 2013 hexabromocyklohexan (HBCD) patřící mezi BFR. Mezi sloučeninami navrhovanými zařadit na seznam Stockholmské úmluvy se v současnosti nachází další látky ze skupin PFC a BFR. Přestože PAH nejsou tak přísně regulovány jako jiné POP, jejichž výskyt je sledován ve složkách životního prostředí a v potravinách, navíc patří mezi POP zařazené v mezinárodní Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší překračující hranice států. [17]

PCB jsou skupinou celkem 209 chemických sloučenin, které se liší počtem a umístěním navázaných atomů chlóru na skeletu dvou benzenových jader. V průmyslovém využití byly vyráběny a distribuovány po celém světě v období od 30. do 80. let 20. století. Využití PCB bylo dáno vlastnostmi, které vykazují: výborná teplotnost, dobrá elektroizolační schopnost, malá vznětlivost a hořlavost. V uzavřených systémech byly používány jako chladicí kapaliny v transformátorech, dielektrické kapaliny v kondenzátorech, teplotná média, ohnivzdorná a teplotná antikorozií hydraulické kapaliny v důlních zařízeních a vakuových pumpách. Dále se používaly v celé řadě výrobků, ze kterých se mohly snadno uvolňovat do prostředí. Byly využívány ve výrobcích, jako jsou změkčovadla, bezuhlíkový kopírovací

papír, mazadla, tiskařské barvy, impregnační materiály, barvy, lepidla, vosky, aditiva do cementů a omítek, materiály na mazání odlévacích forem, materiály používané pro výrobu odlučovačů prachu, těsnící kapaliny, inhibitory hoření, imerzní oleje, pesticidy, těžké oleje, samolepící pásy nebo balící papír. V tehdejší Československu vyráběla PCB chemička Chemko ve Strážské na východě Slovenska, kde bylo vyrobeno více než 20 000 tun výrobků na bázi PCB. [18] Přestože byla výroba PCB z důvodu prokázání jejich toxických vlastností v 70. letech 20. století celosvětově výrazně omezena, ve státním podniku Chemko po roce 1972 ještě narůstala. Teprve po prokázání masivní kontaminace potravin byla v bývalém Československu výroba PCB v roce 1984 ukončena. Dodnes jsou PCB přítomny především v transformátorech a kondenzátorech. [19] PCB mohou vznikat také jako nezamýšlené vedlejší produkty v některých průmyslových výrobcích, jako jsou například spalovny odpadů nebo výroba sloučenin chlóru. [20]

Dioxiny je souhrnné označení skupiny celkem 210 chemických látek - z nich je 75 kongenerů dibenzo-p-dioxinů (PCDD) a 135 kongenerů polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF). Dioxiny nebyly nikdy cíleně vyráběny a vznikají téměř výhradně jako nezamýšlené vedlejší produkty lidské činnosti. [21] Historicky souvisí rozsáhlejší kontaminace životního prostředí dioxiny s rozvojem výroby chlóru, který se začal hromadně využívat po 2. světové válce. Hlavními zdroji dioxinů jsou chemický průmysl a spalovací procesy, ve kterých je ve spalované směsi vedle uhlíkatých látek přítomen také chlór. [22] Dioxiny vznikají ve spalovnách odpadu či jako vedlejší produkty chemické výroby pesticidů a bělení papíru chlórem.

Molekuly PAH neobsahují krom kondenzovaných aromatických jader žádné substituenty nebo heteroatomy. Je to skupina více než sta homologů, které jsou jedny z nejběžnějších polutantů. Působí toxicky při mnohem vyšších dávkách a mají kratší poločas rozpadu než PCB a dioxiny. [23] Vznikají při spalovacích procesech materiálů obsahujících uhlík, pokud není spalování dokonalé. Mezi jejich přirozené zdroje patří zejména vulkanická činnost a požáry. Kromě naftalenu a antracenu se PAH průmyslově cíleně nevyrábí, ale antropogenně vznikají jako nezamýšlené vedlejší produkty mnoha činností, ve kterých se vyskytuje spalování nebo zahřívání organických sloučenin. Dále se uvolňují z materiálů, které PAH obsahují, jako jsou silnice nebo asfaltové izolace střech. PAH je nutné očekávat obecně všude tam, kde se vyskytují vysokovroucí ropné či uhelné produkty, jako jsou dehty a asfalty. Do prostředí se dostávají zejména při výrobě energie, při spalování odpadů, ze silniční dopravy, při krakování ropy, při výrobě hliníku, z metalurgických procesů, při výrobě koksu, při výrobě asfaltu, při výrobě cementu, z rafinerií, z krematorií a při kouření. [24]

PFC je široká skupina okolo 1000 různých organických látek, které jsou charakteristické tím, že všechny atomy vodíku navázané na uhlík jsou nahrazeny atomy fluoru. Pod PFC patří celá řada podskupin jako například perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (PFCA), perfluoroalkylsulfonáty (PFAS), perfluorooktansulfonamidy (FOSA), perfluorooktansulfoamidoethanol (FOSE), perfluoroalkylfosfonové kyseliny (PFAPA) a fluorované telomerní alkoholy (FTOH). V komerčních produktech obvykle kolísá délka alkylovaného perfluorovaného řetězce od 4 do 20 atomů uhlíku, ale největší pozornost je věnována PFC s osmi atomy uhlíku, které jsou perzistentním residuem PFC s dlouhým řetězcem. [25] Díky svým vlastnostem našly PFC uplatnění v mnoha průmyslových aplikacích. Nejdůležitější použití spočívá ve výrobě povrchově upravených textilií, koberců a kůží, anebo v potravinářských balících materiálech. Dále se používají jako aditiva do hasicích pěn hydraulických tekutin, při výrobě pokovovaných předmětů, polovodičů, elektronického a fotografického zařízení, lubrikantů, kosmetiky. Perfluoroktanová kyselina (PFOA) se používá jako emulgátor při výrobě různých fluoropolymerů např. polytetrafluorethylenu (PTFE) známého jako Teflon a fluoroethylenpropylenu (FEP). [26]

BFR jsou funkční skupinou bromovaných organických látek, které mají inhibiční efekt při spalování a tím snižují hořlavost produktů, jež je obsahují. Řadí se mezi ně celá paleta různých skupin látek, jako jsou polybromované bifenyl (PBB), polybromované difenyletery (PBDE), bromované cyklické uhlovodíky (např. hexabromocyklohexan – HBCD) a další sloučeniny (např. tetrabrombisfenol A – TBBFA). Komerčně je využíváno několik směsí BFR, které tvoří na trhu celkem okolo 20 % všech zpomalovačů hoření. Největší spotřeba BFR je v elektronice, kde se přidávají do plošných spojů, plastových pokryvů, kabelů komponentů jako např. konektory. Dále mohou být přidávány do koberců, polštářů, barev, čalouněných nábytků, podlahových krytin a řady dalších konzumních produktů. [27]

Výskyt uvedených POP je monitorován z hlediska možného ohrožení lidského zdraví. U jednotlivých skupin POP jsou rizika kontaminace specifická zejména v závislosti na jejich stávající nebo minulé aplikaci v předmětech, které nás obklopují. Dalším rizikem kontaminace je přenos v minulosti vyprodukovaných POP skrze složky životního prostředí, kde tyto látky dlouhodobě přetrvávají. Společnou charakteristikou všech uvedených POP je jejich ukládání především v sedimentech vodních ekosystémů. [28] Samotné sedimenty vodních toků a rybníků představují riziko, pokud jsou aplikovány na zemědělskou půdu, která může být sedimentem s vysokým obsahem některého POP znehodnocena.

Rizikem vstupu POP do lidského potravního řetězce je především skrze produkty rybolovu. Ve vodních ekosystémech, které jsou oproti suchozemským charakteristické delšími potravními řetězci, může dojít k výrazné kumulaci POP ve vodních organismech a následně rybách. Z hlediska zdravotních rizik je proto nezbytné kontinuálně sledovat výskyt POP v sedimentech vodních toků a produktech rybolovu.

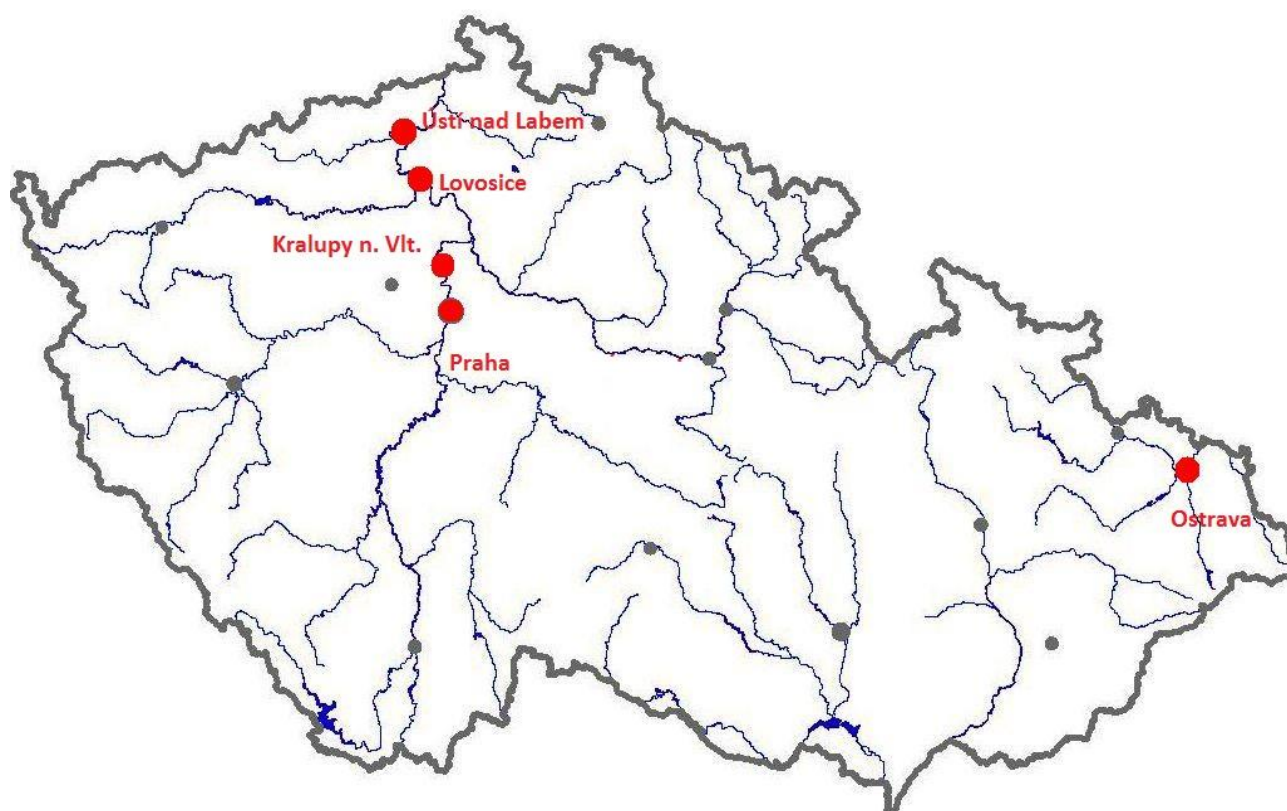
Tato studie je shrnutím analýz vzorků říčních sedimentů z pěti zájmových oblastí a vzorků ryb ze dvou lokalit na vodních tocích v těchto zájmových oblastech. Cílem studie je přispět k monitoringu znečištění perzistentními organickými polutanty ve vodních tocích České republiky. Dalším cílem studie je přispět k odhalení zdroje zvýšených koncentrací PCB v plaveninách v řece Labe severně od Ústí nad Labem, které v červenci 2015 ohlásil státní podnik Povodí Labe. [29] Studie je součástí projektu Voda živá věnujícího se znečištění vodních toků. Zmíněný projekt je realizován spolkem Arnika, který se problematice toxických látek dlouhodobě věnuje v programu Toxické látky a odpady.

## 2 Metodika

### 2.1 Lokality a odběr vzorků

Vzorky říčních sedimentů byly odebrány během tří terénních výjezdů v celkem pěti zájmových oblastech na patnácti lokalitách. Během prvního terénního výjezdu ve dnech 27. a 28. srpna 2015 byly odebrány sedimenty na deseti lokalitách ve třech zájmových oblastech v okolí měst Kralupy nad Vltavou, Lovosice a Ústí nad Labem. Dne 26. října 2015 byly odebrány sedimenty na třech odběrových místech v povodí Odry v Ostravě. Dne 22. listopadu 2015 byly odebrány sedimenty na dvou odběrových místech na Vltavě v Praze. Umístění zájmových oblastí je znázorněno na obrázku č. 1.

Obrázek 1: Umístění šesti zájmových oblastí na mapě České republiky.



V zájmové oblasti povodí Labe v okolí Ústí nad Labem byly odebrány říční sedimenty na celkem čtyřech lokalitách. Nejvýše položená lokalita se nachází na levém břehu řeky Bíliny v Trmicích pod silničním mostem nedaleko lihovaru a teplárny. Další lokalitou, která se nachází zhruba 4 km níže po toku od první lokality, je Klíšský potok při jeho ústí do Bíliny v jihozápadní části Ústí nad Labem. Přibližně 200 metrů proti proudu Klíšského potoka od druhé lokality se nachází chemický podnik Spolchemie, který je jednou ze dvou českých průmyslových výrobců chlóru a chlorovaných látek. Třetí lokalitou je soutok Bíliny a Labe, který se nachází zhruba 1 km po proudu řeky Bíliny od předchozí lokality. Nejnižší

položená lokalita v okolí Ústí nad Labem se nachází poblíž obce Valtířov na pravém břehu řeky Labe, což je zhruba 6 km od předchozí lokality po proudu Labe.

V zájmové oblasti Labe v okolí Lovosic byly odebrány říční sedimenty ze tří lokalit. Nejvýše položená lokalita se nachází na vegetací obrostlém rameni Labe obtékajícím jez v Třebouticích asi 2 km východně od Litoměřic. Lokalita se nachází 4 km nad výpustí komunální čistírny odpadních vod v Litoměřicích a 8 km nad výpustí čistírny odpadních vod u chemického podniku Lovochemie v Lovosicích. Další lokalita je zhruba 4 km níže po toku Labe na rameni obtékající Písečný ostrov u Pobřežní ulice v Litoměřicích. Lokalita se nachází těsně nad výpustí komunální čistírny odpadních vod v Litoměřicích a zhruba 4 km nad výpustí čistírny odpadních vod u průmyslového podniku Lovochemie. Třetí lokalita v této zájmové oblasti se nachází na pravém břehu Labe v meandru u Žernoseckého jezera u Lovosic. Lokalita je pod výpustí z komunální čistírny odpadních vod v Litoměřicích a pod výpustí z čistírny odpadních vod u průmyslového podniku Lovochemie.

V zájmové oblasti na Vltavě v okolí Kralup nad Vltavou byly odebrány říční sedimenty ze tří lokalit. Nejvýše položenou lokalitou v této zájmové oblasti byla zátočina na levém břehu Vltavy podél ulice Pod Nádražím v Libčicích nad Vltavou. Lokalita se nachází zhruba 7 km nad zaústěním vodoteče s přečištěnými vodami z průmyslového podniku Synthos Kralupy a z čistírny odpadních vod v Kralupech nad Vltavou. Níže položenou lokalitou je pravý břeh Vltavy ve Chvatěrubech asi 4 km nad přítokem odpadních vod z Kralup nad Vltavou. Nejnižší položenou lokalitou této zájmové oblasti je pravý břeh Vltavy přibližně 500 metrů nad zdymadlem a vodní elektrárnou v Miřejovicích. Lokalita se nachází přibližně 1 km pod zaústěním vodoteče s přečištěnými vodami z průmyslového podniku Synthos Kralupy a z čistírny odpadních vod v Kralupech nad Vltavou.



Obr. 1: Odběrové místo Praha - Sedlec

V zájmové oblasti Vltava v Praze jsme si vytyčili dvě lokality. Výše položenou lokalitou se stal severní cíp ostrovu Císařská louka, který se nachází asi 8 km nad centrální čistírnou odpadních vod v Praze Bubenči. Níže položenou lokalitou je levý břeh Vltavy podél ulice Roztocká ve Starém Sedleci. Lokalita se nachází přibližně 1 km po toku od výpustí z centrální čistírny odpadních vod v Praze Bubenči.

Zájmová oblast povodí Odry v Ostravě zahrnuje tři lokality, kde byly odebrány vzorky říčních sedimentů. První lokalitou v této zájmové oblasti je pravý břeh řeky Odry v Ostravě zhruba 300 metrů nad jezem Přívoz. Lokalita je umístěna přibližně 700 metrů nad ústím Černého potoka do řeky Odry. Druhá lokalita se nachází na levém břehu Černého potoka nedaleko mostu asi 1,5 km nad ústím Černého potoka do Odry. Nad vytyčenou lokalitou protéká Černý potok okolo ústřední čistírny odpadních vod a skrze průmyslovou zónu v Ostravě-Přívozu, kde se mimo jiné nachází bývalé Moravské chemické závody a koksárna Jan Šverma. Nejnižší položená lokalita se nachází na pravém břehu řeky Odry přibližně 800 metrů od první lokality a 250 metrů pod ústím Černého potoka do Odry. Přibližně 0,5 km pod touto lokalitou se nachází soutok Odry a Ostravice.

Na stanovených lokalitách byl odebrán říční sediment zanořením plastové trubice (o průměru 8 cm) do odkrytých částí koryta nebo do zavodněného říčního dna příslušného vodního toku. Hloubka odebraného sedimentu byla cca 25 cm. Tímto způsobem byl na každé lokalitě odebrán směsný vzorek sedimentu z pěti náhodně vybraných odběrových bodů. Směsné vzorky ze všech vzorkovaných lokalit byly na místě homogenizovány, zbaveny větších kamenů či rostlinných zbytků a uloženy ve skleněných vzorkovnicích pro převoz do laboratoře.

Ryby byly odloveny na udici ve dvou zájmových oblastech během dvou odběrových dnů. V zájmové oblasti Labe v Ústí nad Labem byly odloveny dvě ryby (cejn velký) přibližně 1 km proti proudu Labe nad odběrovou lokalitou soutok Bíliny a Labe. Obě ryby byly dále zpracovány jako jeden vzorek. V zájmové oblasti Odry v Ostravě bylo odloveno celkem sedm ryb (4x jelec tloušť a 3x okoun říční), které byly dle druhu a velikosti rozděleny do celkem tří vzorků. Odlov proběhl na soutoku Odry a Ostravice přibližně 500 metrů po toku od nejnižší položené odběrové lokality. V tabulce č. 1 jsou



uvedeny podrobnosti o jednotlivých vzorcích včetně označení, druhu, počtu kusů ve vzorku, data a místa odlovu, délky a obsahu tuku ve svalovině.

Tabulka 1: Přehled vzorků odlovených ryb.

označení vzorku	druh ryby	počet kusů ve vzorku	datum odlovu	místo odlovu	délka s ocasem (cm)	obsah tuku (%)
Labe (2x cejn)	cejn velký ( <i>Abramis brama</i> )	2	29. 11. 2015	Labe v Ústí nad Labem – Střekov, Střekovské Louky	45,0; 45,3	4,70
Odra (3x; jelec)	jelec tloušť ( <i>Leuciscus cephalus</i> )	3	26. 10. 2015	soutok Odry a Ostravice v Ostravě	26,0; 32,9; 25,5	10,25
Odra (1x jelec)	jelec tloušť ( <i>Leuciscus cephalus</i> )	1	26. 10. 2015	soutok Odry a Ostravice v Ostravě	30,7	6,19
Odra (3x okoun)	okoun říční ( <i>Perca fluviatilis</i> )	3	26. 10. 2015	soutok Odry a Ostravice v Ostravě	27,5; 25,6; 25,2	5,97

## 2.2 Chemické analýzy

Ve vzorcích odebraných sedimentů a odlovených ryb byly stanoveny hodnoty sedmi indikátorových kongenerů PCB (I-PCB), dvanácti koplánárních kongenerů PCB (dioxinům podobných kongenerů PCB, DL-PCB), sedmnácti toxikologicky významných kongenerů dioxinů (PCDD/F), šestnácti homologů PAH, devatenácti perfluorovaných sloučenin (PFC) a dvaceti devíti bromovaných zpomalovačů hoření (BFR). Chemické analýzy indikátorových kongenerů PCB, koplánárních kongenerů PCB, toxikologicky významných kongenerů dioxinů a homologů PAH byly provedeny akreditovanou zkouškou v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o. ve Vraném nad Vltavou. Chemické analýzy indikátorových kongenerů PCB, perfluorovaných sloučenin a bromovaných zpomalovačů hoření byly provedeny v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Seznam provedených analýz pro vzorky sedimentů na jednotlivých lokalitách a pro jednotlivé vzorky ryb jsou uvedeny v tabulkách č. 2 a 3.

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. [30] Protože různé DL-PCB a dioxiny mají rozdílnou toxicitu, byly přepočteny pomocí koeficientů ekvivalentu toxicity (TEF). Pro vzorky sedimentů byly použity mezinárodní koeficienty ekvivalentu toxicity (I-TEF), které jsou používány pro abiotické matrice a pro vzorky ryb byly použity koeficienty ekvivalentu toxicity dle Světové zdravotnické organizace z roku 2005 (WHO-TEQ), které jsou vhodnější pro toxikologické hodnocení potravin. [31] Koeficienty ekvivalentu toxicity vyjadřují míru toxicity konkrétního kongeneru PCB případně dioxinu ve vztahu k nejtoxičtějšímu dioxinu, kterým je 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD). Výsledné hodnoty jsou vyjádřeny jako mezinárodní toxický ekvivalent (I-TEQ) a toxický ekvivalent dle Světové zdravotnické organizace (WHO-TEQ), které umožňují porovnat toxický efekt vzorků s různým složením jednotlivých kongenerů PCB a dioxinů. [32] Do výpočtu I-TEQ a WHO-TEQ bylo zahrnuto celkem 17 kongenerů dioxinů, které jsou chlorované v polohách 2, 3, 7 a 8, a jsou toxikologicky nejzávažnější. Dále bylo na hodnotu TEQ přepočteno dvanáct DL-PCB.

Ze skupiny perfluorovaných látek byly provedeny analýzy u celkem devatenácti různých sloučenin. Jedenáct z nich byly perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUDa, PFDoA, PFTrDA, PFTeDA), pět perfluoroalkylsulfonáty (PFBS, PFHxS, Br-PFOS, L-PFOS, PFDS) a tři perfluorooktansulfonamidy (PFOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA). Perfluorooktansulfonát (PFOS), který je na seznamu látek Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech, byl analyzován v podobě izomerů větvených (Br-PFOS) a lineárních (L-PFOS).

Ze skupiny bromovaných zpomalovačů hoření bylo analyzováno celkem dvacet devět sloučenin. Šestnáct z nich patřilo do skupiny polybromovaných difenyletherů (PBDE): BDE 28, BDE 47, BDE 49, BDE 66, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 196, BDE 197, BDE 203, BDE 206, BDE 207, BDE 209. Mezi dalšími analyzovanými bromovanými sloučeninami byly tři izomery hexabromocyklohexanu ( $\alpha$ -HBCD,  $\beta$ -HBCD,  $\gamma$ -HBCD), tetrabromobisfenol

A (TBBPA), tři bromované fenoly (2,4-dibromfenol; 2,4,6-tribromfenol; pentabromfenol), dekabromdifenyletan (DBDPE) a několik dalších bromovaných sloučenin (PBT, PBEB, HBB, BTBPE a OBIND).

Tabulka č. 2: Seznam provedených analýz ve vzorcích sedimentů na jednotlivých lokalitách. Písmeno „A“ označuje, že byl vzorek pro danou skupinu látek analyzován v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o., a písmeno „B“ značí, že byl vzorek pro danou skupinu látek analyzován v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické.

	I-PCB	DL-PCB	PCDD/PCDF	PAH	PFC	BFR
<b>Bílina v Trmicích</b>	A	A	A	A	B	-
<b>Klíšský potok při ústí</b>	A	A	A	A	B	-
<b>soutok Bíliny a Labe</b>	A	A	A	A	B	-
<b>Labe ve Valtířově</b>	A	A	A	A	B	B
<b>Labe ve Třebouticích</b>	B	-	-	-	-	B
<b>Labe v Litoměřicích</b>	B	-	-	-	-	B
<b>Labe v Píšťanech</b>	B	-	-	-	-	B
<b>Vltava v Libčicích nad Vltavou</b>	B	-	-	-	-	B
<b>Vltava ve Chvatěrubech</b>	B	-	-	-	B	B
<b>Vltava ve Veltrusech</b>	B	-	-	-	-	B
<b>Vltava ostrov Císařská louka</b>	B	-	-	-	-	B
<b>Vltava Sedlec</b>	B	-	-	A	-	B
<b>Odra nad soutokem s Černým potokem</b>	B	-	-	-	-	-
<b>Černý potok</b>	B	-	-	A	-	-
<b>Odra pod soutokem s Černým potokem</b>	A	-	-	A	B	B

Tabulka č. 3: Seznam provedených analýz v jednotlivých vzorcích ryb. Písmeno „A“ označuje, že byl vzorek pro danou skupinu látek analyzován v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o., a písmeno „B“ značí, že byl vzorek pro danou skupinu látek analyzován v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické.

	I-PCB	DL-PCB	PCDD/PCDF	PAH	PFC	BFR
<b>Labe (2x cejn)</b>	A	A	A	A	B	B
<b>Odra (3x tloušť)</b>	A	A	A	A	B	B
<b>Odra (1x tloušť)</b>	A	A	A	A	-	-
<b>Odra (3x okoun)</b>	A	A	A	A	B	B

Všechny vzorky analyzované v laboratoři Axys – Varilab spol. s r.o. byly analyzovány akreditovanou zkouškou vysokorozlišující hmotnostní spektrometrií s předsazenou plynovou chromatografií (HR-GC-MS) na hmotnostním spektrometru Autospec Ultima. Pro analýzu I-PCB byly ke vzorku přidány vnitřní standardy. I-PCB byly izolovány chromatografií na sloupcích silikagelu. Při stanovení DL-PCB byly do vzorku přidány extrakční standardy PCB. Vzorek byl extrahován toluenem v Soxhletu. DL-PCB byly z extraktu izolovány chromatografií na sloupcích silikagelu. Pro analýzu kongenerů dioxinů byly ke vzorku přidány extrakční standardy. Vzorky byly extrahovány toluenem v Soxhletu. Dioxiny byly z extraktu izolovány chromatografií na sloupcích silikagelu a aktivního uhlí. Před měřením PAH byly ke vzorku přidány izotopově značené vnitřní standardy. Organické látky byly ze vzorku extrahovány toluenem metodou v Soxhletu. PAH byly z extraktu izolovány chromatografií na sloupci silikagelu.

Vzorky v laboratoři Ústavu analýzy potravin a výživy Vysoké školy chemicko-technologické byly v případě BFR a I-PCB analyzovány metodou plynové chromatografie s využitím tandemové hmotnostní spektrometrie (GC-MS/MS), v případě PFC byly vzorky analyzovány metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie s využitím tandemového hmotnostního detektoru (UPLC-MS/MS) typu trojitý kvadrupól. BFR a I-PCB byly ze vzorků sedimentů extrahovány do organického rozpouštědla (ethylacetát), přečištění získaného extraktu bylo provedeno pomocí extrakce na tuhoz fázi (SPE) na sloupci silikagelu. PFC byly ze vzorků sedimentů extrahovány do organického rozpouštědla (acetonitril). Takto získané extrakty byly přečištěny pomocí přidavku C18 silikagelu.

### 3 Výsledky

#### 3.1 Sedimenty

Koncentrace I-PCB ve vzorcích odebraných říčních sedimentů jsou uvedeny v grafu č. 1 a podíly jednotlivých kongenerů I-PCB ve směsi jsou znázorněny v grafu č. 2. Sumy I-TEQ pro DL-PCB, dioxiny a jejich celkový součet pro sedimenty z jednotlivých lokalit jsou shrnuty v tabulce č. 4. Podíl jednotlivých kongenerů DL-PCB a dioxinů ve vzorcích sedimentů jsou uvedeny v grafech č. 3 a 4. Koncentrace PAH v odebraných říčních sedimentech jsou uvedeny v grafu č. 5, podíl jednotlivých homologů ve směsi je pak znázorněn v grafu č. 6. V tabulce č. 5 jsou uvedeny koncentrace PFC ve vzorcích odebraných sedimentů. Koncentrace BFR jsou uvedeny v tabulce č. 6.

Tabulka 4: I-TEQ pro dioxinům podobné PCB (DL PCB) a dioxiny (PCDD/F) v odebraných sedimentech.

	DL PCB I-TEQ [ng/kg sušiny]	PCDD/F I-TEQ [ng/kg sušiny]	celkový I-TEQ [ng/kg sušiny]
Bílina v Trmicích	28,70	1,04	29,74
Klíšský potok při ústí	15,72	21,38	37,10
soutok Bílina a Labe	303,32	17,23	320,55
Labe ve Valtířově	54,57	1,33	55,90

Tabulka 5: Koncentrace PFC ve vzorcích odebraných sedimentů ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny).

	Bílina v Trmicích	Klíšský potok při ústí	soutok Bíliny a Labe	Labe ve Valtířově	Vltava ve Chvatěrubech	Odra pod soutokem s Černým potokem
PFBA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,15
PFPeA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,15
PFHxA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFHpA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFOA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFNA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFDA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFUdA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFDoA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFTTrDA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFTeDA	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,08
PFBS	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,07
PFHxS	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,07
Br-PFOS	<b>0,18</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<0,30	<0,30	<0,03
L-PFOS	<b>1,22</b>	<b>0,20</b>	<b>0,93</b>	<b>0,11</b>	<b>0,24</b>	<0,06
PFDS	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,07
PFOSA	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,08
N-MeFOSA	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,08
N-EtFOSA	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,08
celkem	<b>1,40</b>	<b>0,26</b>	<b>1,04</b>	<b>0,11</b>	<b>0,24</b>	<b>0,00</b>

Tabulka 6: Koncentrace BFR ve vzorcích odebraných sedimentů (µg/kg sušiny).

	Labe ve Valtřově	Labe v Třebouticích	Labe v Litoměřicích	Labe v Píšťanech	Vitava v Libčicích nad Vitavou	Vitava v Chvatěrubech	Vitava ve Veltrusech	Vitava ostrov Císařská louka	Vitava Sedlec	Odra pod soutokem s Černým potokem
BDE 28	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 47	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<b>0,04</b>
BDE 49	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 66	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 85	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 99	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 100	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 153	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 154	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 183	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<b>0,12</b>	<0,01	<0,01
BDE 196	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<b>0,16</b>	<0,01	<b>0,07</b>
BDE 197	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<b>0,14</b>	<0,01	<0,01
BDE 203	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<b>0,35</b>	<0,01	<0,01
BDE 206	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
BDE 207	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<b>3,98</b>	<0,50	<0,50
BDE 209	<b>14,10</b>	<b>32,20</b>	<b>35,50</b>	<b>10,90</b>	<5,00	<b>14,10</b>	<5,00	<5,00	<5,00	<b>8,14</b>
PBT	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PBEB	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HBB	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<b>0,03</b>	<0,01	<0,01
BTBPE	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
OBIND	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
DBDPE	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
TBBPA	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<0,75	<0,75	<0,75
α-HBCD	<1,50	<b>2,26</b>	<1,50	<1,50	<1,50	<b>2,82</b>	<1,50	<3,80	<3,80	<3,80
β-HBCD	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<b>1,37</b>	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75
γ-HBCD	<1,50	<b>14,20</b>	<b>1,98</b>	<b>1,51</b>	<b>2,95</b>	<b>11,20</b>	<1,50	<0,75	<0,75	<0,75
2,4-dibromfenol	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	N/A	N/A	N/A
2,4,6-tribromfenol	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	N/A	N/A	N/A
Pentabromfenol	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	<1,50	N/A	N/A	N/A
celkem	<b>14,10</b>	<b>48,66</b>	<b>37,48</b>	<b>12,41</b>	<b>2,95</b>	<b>29,49</b>	<b>0,00</b>	<b>4,78</b>	<b>0,00</b>	<b>8,25</b>

### 3.2 Ryby

Koncentrace I-PCB v jednotlivých vzorcích rybí svaloviny jsou uvedeny v grafu č. 7 a podíly jednotlivých kongenerů I-PCB ve vzorcích jsou znázorněny v grafu č. 8. Sumy WHO-TEQ pro DL-PCB, dioxiny a jejich celkový součet pro jednotlivé vzorky rybí svaloviny jsou shrnuty v tabulce č. 7. Podíly jednotlivých kongenerů DL-PCB a dioxinů ve vzorcích rybí svaloviny jsou uvedeny v grafech č. 9 a 10. Koncentrace PAH v odlovených rybách jsou uvedeny v grafu č. 11, podíl jednotlivých homologů ve vzorcích je pak znázorněn v grafu č. 12. Koncentrace perfluorovaných látek a bromových zpomalovačích hoření ve vzorcích rybí svaloviny jsou uvedeny v tabulkách č. 8 a 9. Svalovinou je v textu myšlena čerstvá hmotnost.

Tabulka 7: WHO-TEQ pro DL-PCB a dioxiny (PCDD/F) v odlovených rybách.

	DL-PCB WHO-TEQ [ng/kg svaloviny]	PCDD/F WHO-TEQ [ng/kg svaloviny]	celkový WHO-TEQ [ng/kg svaloviny]
Labe (2x cejn)	10,80	4,80	15,60
Odra (3x jelec)	1,47	0,89	2,46
Odra (1x jelec)	2,23	0,54	2,77
Odra (3x okoun)	3,57	0,79	4,36
	DL-PCB WHO-TEQ [ng/kg tuku]	PCDD/F WHO-TEQ [ng/kg tuku]	celkový WHO-TEQ [ng/kg tuku]
Labe (2x cejn)	230,00	102,10 – 103,50	332,10 – 333,50
Odra (3x jelec)	14,00	4,20 – 5,50	18,20 – 19,50
Odra (1x jelec)	36,00	8,70 – 10,80	44,70 – 46,80
Odra (3x okoun)	59,80	13,20 – 15,40	73,00 – 75,60

Tabulka 8: Koncentrace PFC ve svalovině ryb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  svaloviny).

	Labe (2x cejn)	Odra (3x jelec)	Odra (3x okoun)
PFBA	<0,01	<0,01	<0,01
PFPeA	<0,01	<0,01	<0,01
PFHxA	<0,06	<0,06	<0,06
PFHpA	<0,01	<0,01	<0,01
PFOA	<b>0,03</b>	<0,01	<0,01
PFNA	<b>0,16</b>	<0,01	<b>0,10</b>
PFDA	<b>2,20</b>	<b>0,46</b>	<b>1,45</b>
PFUdA	<b>1,51</b>	<b>0,24</b>	<b>0,87</b>
PFDoA	<b>1,31</b>	<b>0,39</b>	<b>0,96</b>
PFTTrDA	<b>0,72</b>	<b>0,34</b>	<b>1,40</b>
PFTeDA	<b>0,59</b>	<b>0,18</b>	<b>0,72</b>
PFBS	<0,01	<0,01	<0,01
PFHxS	<b>0,50</b>	<0,01	<b>0,04</b>
Br-PFOS	<b>1,13</b>	<b>0,15</b>	<b>2,02</b>
L-PFOS	<b>16,00</b>	<b>2,69</b>	<b>17,54</b>
PFDS	<b>0,04</b>	<b>0,02</b>	<b>0,10</b>
PFOSA	<b>0,19</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>
N-MeFOSA	<0,01	<0,01	<0,01
N-EtFOSA	<0,06	<0,06	<0,06
celkem	<b>24,38</b>	<b>4,51</b>	<b>25,25</b>

Tabulka 9: Koncentrace BFR ve svalovině ryb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  svaloviny).

	Labe (2x cejn)	Odra (3x jelec)	Odra (3x okoun)
BDE 28	<0,01	<b>0,20</b>	<b>0,13</b>
BDE 47	<b>0,77</b>	<b>0,51</b>	<b>3,40</b>
BDE 49	<b>0,03</b>	<b>0,05</b>	<b>0,23</b>
BDE 66	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 85	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 99	<0,01	<0,01	<b>0,30</b>
BDE 100	<b>0,15</b>	<b>0,13</b>	<b>0,54</b>
BDE 153	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>	<b>0,62</b>
BDE 154	<b>0,06</b>	<b>0,08</b>	<b>0,35</b>
BDE 183	<b>0,05</b>	<0,01	<0,01
BDE 196	<0,01	<0,01	<0,01

BDE 197	<0,01	<0,01	<0,01
BDE 203	<b>0,13</b>	<0,01	<0,01
BDE 206	<0,50	<0,50	<0,50
BDE 207	<b>0,71</b>	<0,50	<0,50
BDE 209	<5,00	<5,00	<5,00
PBT	<0,01	<0,01	<0,01
PBEB	<0,01	<0,01	<0,01
HBB	<0,01	<0,01	<0,01
BTBPE	<0,01	<0,01	<0,01
OBIND	<0,01	<0,01	<0,01
DBDPE	<5,00	<5,00	<5,00
TBBPA	<0,30	<0,30	<0,30
$\alpha$ -HBCD	<0,30	<0,30	<0,30
$\beta$ -HBCD	<0,30	<0,30	<0,30
$\gamma$ -HBCD	<0,30	<0,30	<0,30
celkem	<b>1,94</b>	<b>1,01</b>	<b>5,57</b>

## 4 Diskuse

### 4.1 Výskyt polychlorovaných bifenylů v sedimentech

V české legislativě neexistují limitní hodnoty pro výskyt PCB v říčních sedimentech. Přesto lze provést srovnání s *požadovými* hodnotami na nezatížených lokalitách, s průměrnými hodnotami v říčních sedimentech nebo s legislativními kritérii pro určitý způsob využití sedimentů a půd. Těmito kritérii jsou 1) kritéria Ministerstva životního prostředí České republiky pro posuzování stupně znečištění zeminy [33], 2) ukazatele znečištění zeminy na půdách náležejících do zemědělského půdního fondu [34], 3) limitní hodnoty rizikových látek v sedimentech určených k aplikaci na zemědělskou půdu [35] a 4) požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu [36]. Srovnání s těmito hodnotami může za absence limitních hodnot přípustného znečištění říčních sedimentů pomoci zhodnotit míru znečištění na lokalitách v zájmových oblastech.

Pouze malou část vzorků lze považovat za neznečištěnou. Během desetiletého měření (1998 až 2008) byla na lokalitě v Košetících, která je považována za nezatíženou lokalitu, naměřena průměrná hodnota sedmi indikátorových kongenerů PCB v říčním sedimentu 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny. [37] Pokud bychom ji použili jako referenční lokalitu, lze pouze dvě z patnácti lokalit považovat jako nezatížené znečištěním PCB. Jedná se o dva vzorky z lokalit na Vltavě v Praze: ostrov Císařská louka a Sedlec. Zbýlých třináct lokalit lze považovat za do různé míry znečištěné.



Obr. 2: Odběrové místo Praha – Císařská louka

Výsledky našich měření koncentrace PCB lze považovat za nadprůměrné v porovnání s dlouhodobým průměrem v říčních sedimentech v České republice. Pro srovnání námi naměřených hodnot PCB mohou sloužit data zjištěná Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským z Brna, který pro sumu sedmi I-PCB zjistil v sedimentech vodních toků mezi lety 1995 – 2014 průměrnou hodnotu 14,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny. [38] Na deseti z patnácti vzorkovaných lokalit jsou koncentrace I-PCB vyšší než zmíněná průměrná hodnota pro říční sedimenty. Průměrná koncentrace sumy sedmi I-PCB z našeho měření na patnácti lokalitách (66,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny) je více než čtyřikrát vyšší než průměrná hodnota z měření Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského. Vysoká průměrná hodnota

koncentrace indikátorových kongenerů PCB v našich výsledcích je částečně způsobena několika vzorky s velmi vysokou hodnotou, protože většina naměřených hodnot je nižší než průměr. Tomu odpovídá i výrazně nižší medián (35,6 µg/kg sušiny) oproti průměru.

Pokud použijeme kritéria Ministerstva životního prostředí České republiky pro posuzování stupně znečištění zemin lze považovat zhruba polovinu námi odebraných vzorků za znečištěnou PCB. Suma sedmi I-PCB na osmi z patnácti lokalit je vyšší než kritérium A (20 µg/kg sušiny) pro hodnocení znečištění zemin, což znamená, že koncentrace PCB zde překračují přirozený obsah sledovaných látek v prostředí. Vyhláška č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, vymezuje nejvyšší přípustný obsah škodlivých látek v půdě. Hodnotu přípustného znečištění zemědělské půdy nalezneme v příloze č. 2 této vyhlášky a pro sumu sedmi I-PCB je stanovena 10 µg/kg sušiny. Z hlediska obsahu PCB kritériím pro zemědělskou půdu nevyhovuje celkem jedenáct z patnácti vzorků, přičemž dva vzorky jsou těsně pod limitní hodnotou.

Koncentrace PCB ve dvou vzorcích lze považovat za tak vysoké, že překračují legislativní kritéria pro využití sedimentu. 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 sumy sedmi I-PCB jsou shodně pro obě zmíněné vyhlášky stanoveny na 200 µg/kg sušiny. Koncentrace sedmi I-PCB na lokalitách soutok Labe a Bíliny (369,7 µg/kg sušiny) a Labe v Litoměřicích (283,4 µg/kg sušiny) tuto hodnotu překračují. Z tohoto důvodu nelze sediment z těchto lokalit aplikovat na zemědělský půdní fond a v případě, že by tento sediment byl odpadem, nemohl by být použit ani jako vrchní vrstva skládky. Vysoké koncentrace PCB na těchto dvou lokalitách si rozhodně zaslouží bližší pozornost.

## 4.2 Polychlorované bifenyly v Labi

Jedním z cílů této studie je přispět k odhalení zdroje zvýšených koncentrací PCB v plaveninách v řece Labe severně od Ústí nad Labem. Vysoké koncentrace PCB v plaveninách řeky Labe pod aglomerací města Ústí nad Labem až po státní hranici byly zjištěny Povodím Labe v dubnu 2015. Zvýšené koncentrace PCB v plaveninách byly potvrzeny v květnu 2015, kdy suma I-PCB dosahovala hodnoty 3 700 µg/kg sušiny. [29] Dle vyjádření Povodí Labe nepochází zdroj PCB z oblasti nad zdymadly v Ústí nad Labem Střekov, ale nachází se buď v oblasti pod zdymadly na Labi nebo v přítoku z řeky Bíliny. [39] Zvýšené hodnoty PCB v říčních sedimentech na Labi v Ústí nad Labem potvrdily výsledky odběrů České inspekce životního prostředí (ČIŽP) z července 2015, kdy již došlo k částečnému poklesu koncentrací PCB. [40] Vysoké koncentrace PCB v říčních sedimentech Labe potvrdily také naše výsledky.

Výrazně vyšší koncentrace sumy sedmi I-PCB v říčních sedimentech jsme zjistili na samotné vodoteči Labe na lokalitách soutok Bíliny a Labe (369,7 µg/kg sušiny) a Labe ve Valtířově (79,8 µg/kg sušiny) oproti sedimentům na Bílině (35,6 µg/kg sušiny) a Klíšském potoce (16,4 µg/kg sušiny), které do Labe přitékají. Podobné rozložení hodnot koncentrací je na daných lokalitách zjištěno u DL-PCB. Přestože je řeka Bílina z dlouhodobého hlediska pro řeku Labe výrazným zdrojem kontaminace PCB [41], námi zjištěné koncentrace PCB na Bílině a v Klíšském potoce mohou znamenat, že Bílina není zdrojem aktuálního zvýšení PCB v Labi. Z dlouhodobého hlediska se ovšem řeka Bílina na vnosu PCB do řeky Labe podílí, což dokládají výsledky programu Toxické látky a odpady sdružení Arnika z roku 2010, kdy byla na lokalitě, která je v této studii nazvaná Bílina v Trmicích, nalezena suma pěti I-PCB (PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180) 1 467,98 µg/kg sušiny. [42] Tudíž se obsah PCB v říčních sedimentech může na stejné lokalitě v čase výrazně měnit, což lze vysvětlit hydrologickými procesy, odplavováním sedimentu a opětovnou sedimentací. Výrazně nižší koncentrace I-PCB v říčních sedimentech Klíšského potoka znamenají, že Klíšský potok a průmyslové zdroje na něm umístěné nejsou s největší pravděpodobností zdrojem aktuálního zvýšení PCB v Labi.

Při srovnání podílu jednotlivých indikátorových kongenerů PCB ve směsi je patrný rozdíl mezi lokalitami, které se nacházejí v korytě řeky Labe, a lokalitami na řece Bílině a Klíšském potoce. Zatímco říční sedimenty z lokalit soutok Bíliny a Labe a Labe ve Valtířově obsahují pouze malé množství kongeneru PCB 28 (< 2 %), tento kongener je zastoupen mnohem výrazněji na lokalitách Klíšský potok při ústí (přes 20 %) a Bílina v Trmicích (přes 10 %). Obdobně, i když méně výrazně, se projevil výskyt kongeneru PCB 52. Tyto výsledky podporují hypotézu, že Bílina není primárním zdrojem aktuálního zvýšeného obsahu PCB v Labi.

Hypotézu, že zvýšené koncentrace PCB na Labi nejsou způsobeny přítokem z řeky Bíliny nebo Klíšského potoka, potvrdily také další závěry ČIŽP z prosince 2015. [43] ČIŽP zjistila, že část znečištění PCB pochází ze starého nátěru železničního mostu z 60. let minulého století. Při opravě mostu a odstraňování tohoto nátěru bylo použité abrazivo zachytáváno pomocí gumotextilií a plachet a průběžně odváženo, ale část materiálu se v podobě prachu dostala také do Labe. Zvýšené koncentrace I-PCB se ovšem nacházely také v říčních sedimentech Labe před tímto mostem proti proudu řeky. V tomto případě se PCB mohly uvolnit z hlubších vrstev koryta řeky při prováděných prohrábkách plavební dráhy a zvýšené hodnoty PCB v sedimentech byly způsobeny jejich remobilizací. Další faktor, který se mohl na aktuálním znečištění podílet je fakt, že v březnu 2015 Povodí Labe započalo těžbu nánosů šterkopísku z Labe, což krátce předcházelo zvýšeným hodnotám PCB. Část zvýšených hodnot PCB je pravděpodobně způsobena neuváženým využíváním těchto toxických látek v minulosti a jejich dlouhodobým ukládáním v říčních sedimentech Labe.

Vysoká koncentrace PCB v říčních sedimentech jedné lokality v zájmové oblasti Labe v okolí Lovosic souvisí pravděpodobně s kontaminací v minulosti. Hodnota sedmi I-PCB na Písečném ostrově v Litoměřicích (283,4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny) je pravděpodobně pozůstatek kontaminace, která byla zjištěna ČIŽP po rozsáhlých povodních v srpnu 2002. Ve zprávě o dopadu povodní na životní prostředí uvádí ČIŽP, že při screeningovém monitoringu vzorků naplavenin a zemin byly v lokalitě Litoměřice – Střelecký ostrov, který se nachází na Labi zhruba 500 metrů nad Písečným ostrovem, zjištěny zvýšené koncentrace I-PCB v hodnotě 200 až 2 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny. [44] Další rozbor z října 2002 uvádí podrobnější výsledky analýzy na obsah I-PCB z několika různých lokalit v okolí Litoměřic. Jedná se o 10 vzorků, ve kterých byly zjištěny zvýšené koncentrace u třech odběrů. Pod mostem u zmíněného Střeleckého ostrova byla v říčním sedimentu nalezena suma sedmi I-PCB 1 600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny. Na vzorkovaném Písečném ostrově byly zjištěny sumy sedmi I-PCB 600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny (východně od malého bazénu) a 250  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny (koupaliště u minigolfu). [45] Námi zjištěné znečištění PCB na Písečném ostrově v Litoměřicích je pravděpodobně přetrvávající znečištění hlášené již v roce 2002.

Srovnání dalších dvou lokalit v zájmové oblasti Labe okolo Lovosic potvrzuje výše zmíněnou hypotézu. Suma sedmi I-PCB na Labi v Třebouticích (10,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny) je sedmadvacetkrát nižší než u Písečného ostrova v Litoměřicích, protože tato část Labe není zasažena zmíněnou kontaminací v minulosti, protože se nachází výše po toku od místa kontaminace. Zvýšená hodnota sumy sedmi I-PCB na lokalitě Labe v Píšťanech (37,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sušiny) lze zase přičíst rozšíření kontaminace z Litoměřic dolů po toku. Tyto předpoklady podporují také srovnání podílů jednotlivých indikátorových kongenerů PCB v sedimentech na příslušných lokalitách. Podíly jednotlivých indikátorových kongenerů PCB v říčních sedimentech na lokalitách Labe v Píšťanech a Labe v Litoměřicích vykazují značnou shodu a současně se odlišují od podílů indikátorových kongenerů PCB ve vzorku z lokality Labe v Třebouticích.

### 4.3 Výskyt dioxinů v sedimentech

V české legislativě neexistují limitní hodnoty pro výskyt dioxinů v říčních sedimentech ani v zemědělských půdách. U dioxinů lze provést srovnání s požadovými hodnotami na nezatížených lokalitách, s průměrnými hodnotami v říčních sedimentech nebo s kritérii Ministerstva životního prostředí České republiky pro posuzování stupně znečištění zeminy [33]. Toto srovnání poskytuje alespoň základní posouzení kontaminace dioxiny.

Dva námi odebrané vzorky ze čtyř jsou výrazně znečištěny dioxiny. V Národním implementačním plánu Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech [46] je za průměrnou hodnotu I-TEQ dioxinů v půdách považován výsledek monitoringu z roku 2001 na 38 lokalitách v České republice, při kterém byla zjištěna průměrná hodnota 3,1  $\text{ng}/\text{kg}$  sušiny. Z tohoto pohledu lze považovat dva odebrané vzorky za kontaminované, protože až sedminásobně převyšují průměrnou hodnotu zjištěnou v půdách. Jedná se o vzorky říčního sedimentu na lokalitách Klíšský potok při ústí (21,4  $\text{ng}/\text{kg}$  sušiny) a soutok Bíliny a Labe (17,2  $\text{ng}/\text{kg}$  sušiny). Kvůli těmto vzorkům je námi zjištěná průměrná hodnota I-TEQ dioxinů (10,2  $\text{ng}/\text{kg}$  sušiny) více než trojnásobná oproti průměrné hodnotě pro půdy. Dle některých autorů [47] lze pro půdy na základě 90% percentilu z průměrných hodnot stanovit požadovou hodnotu I-TEQ dioxinů, kterou stanovili na 2,5  $\text{ng}/\text{kg}$  sušiny. Tuto referenční hodnotu přesahují zmíněné dva vzorky. Nicméně pro hodnocení kontaminace zemin je směrodatné kritérium Ministerstva životního prostředí České republiky pro posuzování stupně znečištění zeminy. Kritérium A pro I-TEQ dioxinů je 1  $\text{ng}/\text{kg}$  sušiny. Tuto hodnotu překračují všechny odebrané vzorky, proto je nutné vyhodnotit výsledky závěrem, že na všech lokalitách je překročen přirozený obsah dioxinů v prostředí. Nicméně toto překročení je na dvou lokalitách pouze malé a na dvou lokalitách naopak mnohonásobné. Hodnoty dioxinů ve vzorcích sedimentů z Klíšského potoka a ze soutoku Bíliny a Labe také převyšují koncentrace zjištěné v Labi z okolí Spolany Neratovice z roku 2006, ale jsou výrazně nižší, než množství dioxinů naměřené v sedimentu ze slepého ramene Labe Černínovsko v tomtéž roce (490,8  $\text{pg}$  I-TEQ/g sušiny) [48]. I koncentrace dioxinů zjištěné v rybách odpovídají tomuto poměru (viz kapitulu 4.7).



Zjištěné výsledky v zájmové oblasti povodí Labe v Ústí nad Labem prokazují, že Klíšský potok je pravděpodobně zdrojem dioxinů pro dolní tok řeky Bíliny, protože několik kilometrů nad ústím Klíšského potoka jsou na řece Bílině koncentrace dioxinů několikanásobně nižší než při jejím ústí do Labe. Přestože jsou odpadní vody ze Spolchemie, kterou Klíšský potok protéká, odváděny na čističku vod a posléze vypouštěny do Labe přímo [49], představuje tento chemický provoz kvůli výrobě chlóru a chlorovaných uhlovodíků potenciální zdroj dioxinů do Klíšského potoka a následně do řeky Bíliny. Několikanásobně nižší koncentrace dioxinů změřené v říčních sedimentech na Labi ve Valtířově oproti předchozím lokalitám jsou způsobeny rozředěním dioxinů v Labi.

Tyto závěry potvrzuje také srovnání zastoupení jednotlivých kongenerů dioxinů ve směsi. Velká shoda je právě mezi lokalitami Klíšský potok a soutok Bíliny a Labe. Naopak zbylé dvě lokality - Bílina v Trmicích a Labe ve Valtířově - se v zastoupení jednotlivých kongenerů dioxinů liší jak mezi sebou navzájem, tak od zbylých dvou lokalit. Podobné složení kongenerů dioxinů potvrzuje závěr, že zdrojem dioxinů pro dolní tok Bíliny je Klíšský potok. Rozdílné zastoupení kongenerů dioxinů v sedimentech Labe ve Valtířově od situace na Klíšském potoce a soutoku Bíliny a Labe lze vysvětlit tím, že má řeka Labe více různých zdrojů, které mohou po promíchání zastoupení jednotlivých kongenerů dioxinů výrazně změnit.

#### 4.4 Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků v sedimentech

Koncentrace PAH na vzorkovaných lokalitách lze hodnotit na základě srovnání s pozadovými hodnotami na nezatížených lokalitách, s průměrnými hodnotami v říčních sedimentech nebo s legislativními kritérii pro určitý způsob využití sedimentů a půd. Těmi jsou stejně jako u PCB 1) kritéria Ministerstva životního prostředí České republiky pro posuzování stupně znečištění zeminy [33], 2) ukazatele znečištění zeminy na půdách náležejících do zemědělského půdního fondu [34], 3) limitní hodnoty rizikových látek v sedimentech určených k aplikaci na zemědělskou půdu [35] a 4) požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu [36]. Srovnání s těmito hodnotami může popsat míru znečištění na sledovaných lokalitách.

Žádný vzorek nelze z hlediska PAH považovat za neznečištěný. Během desetiletého měření (1998 až 2008) byla na lokalitě v Košetčích, která je považována za nezatíženou lokalitu, naměřena průměrná hodnota PAH v říčním sedimentu 210 µg/kg sušiny. [37] Pokud ji použijeme jako referenční lokalitu, je všech sedm lokalit zatížených znečištěním PAH.

Výsledky měření koncentrace PAH prezentované v této studii jsou v porovnání s dlouhodobým průměrem v říčních sedimentech v České republice nadprůměrné. Pro srovnání naměřených hodnot PAH posloužila data zjištěná Výzkumným ústavem vodohospodářským, který pro sumu patnácti homologů PAH (naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benzo(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyren) zjistil na 31 vzorcích říčních sedimentů průměrnou hodnotu 6 447 µg/kg sušiny. [48] Jen na třech ze sedmi sledovaných lokalit jsou koncentrace patnácti srovnávaných homologů PAH vyšší než uvedená průměrná hodnota pro říční sedimenty. Jedná se o lokality Černý potok (80 300 µg/kg sušiny), Odra pod soutokem s Černým potokem (40 000 µg/kg sušiny) a soutok Bíliny a Labe v Ústí nad Labem (6 490 µg/kg sušiny). Průměrná hodnota sumy srovnávaných patnácti homologů PAH z našeho měření na deseti lokalitách (20 663 µg/kg sušiny) je trojnásobná oproti průměrné hodnotě Výzkumného ústavu vodohospodářského. V důsledku výrazného zatížení říčních sedimentů PAH na dvou vzorkovaných lokalitách jsou námi naměřené hodnoty nadprůměrné.

Pokud použijeme kritéria Ministerstva životního prostředí České republiky pro posuzování stupně znečištění zeminy je více než polovina odebraných vzorků znečištěna PAH. Koncentrace sumy dvanácti homologů PAH (antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranten, fluoranten, fenantren, chrysen, indeno(1,2,3-cd)pyren, naftalen a pyren) na pěti ze sedmi lokalit převyšují kritérium A (1 000 µg/kg sušiny) pro hodnocení znečištění zemin a navíc je na jedné lokalitě překročeno kritérium A pro naftalen. Tudiž koncentrace PAH překračují přirozený obsah sledovaných látek v prostředí celkem na šesti ze sedmi lokalit. Vyhláška č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, vymezuje nejvyšší přípustný obsah PAH v půdě. Hodnotu přípustného znečištění zemědělské půdy v příloze č. 2 této vyhlášky je pro sumu sedmi homologů PAH (antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)pyren, fenantren, fluoranten, chrysen, naftalen) stanovena na 1 000 µg/kg sušiny. Z hlediska obsahu sumy sedmi homologů PAH v zemědělské půdě nevyhovuje pět ze sedmi vzorků, ale na dalších dvou lokalitách je překročena limitní hodnota pro chrysen a na jedné lokalitě pro naftalen. Limitními hodnotami pro zemědělský půdní fond uvedenými ve vyhlášce by tudíž neprošel žádný vzorek sedimentu.

Koncentrace PAH ve třech vzorcích překračují legislativní kritéria pro následné využití sedimentu. Příloha č. 1 vyhlášky č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě, a příloha č. 10 vyhlášky č. 294/2005 Sb., o požadavcích na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu, udávají shodnou limitní hodnotu pro sumu dvanácti homologů PAH (antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)pyren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylen, benzo(k)fluoranten, fluoranten, fenantren, chrysen, indeno(1,2,3-cd)pyren, naftalen a pyren) na 6 000 µg/kg sušiny. Koncentrace sumy dvanácti homologů PAH na lokalitách Klíšský potok (6 370 µg/kg sušiny), Černý potok (80 300 µg/kg sušiny) a Odra pod soutokem s Černým potokem (40 000 µg/kg sušiny) překračují tuto hodnotu. Sediment z těchto lokalit nelze tudíž aplikovat na zemědělský půdní fond a v případě, že by tento sediment byl odpadem, nemohl by být použit ani jako vrchní vrstva skládky. Vysoké koncentrace PAH na těchto třech lokalitách lze považovat za důsledek zatížení znečištěním.

Významným zdrojem znečištění PAH na zatížených lokalitách může být současný nebo historicky provozovaný průmysl, který se v zájmových oblastech nachází. V zájmové oblasti povodí Labe v Ústí nad Labem prokazují naměřené koncentrace PAH, že Klíšský potok je jejich zdrojem pro řeku Bílinu, přičemž v sedimentech v řece Labe jsou koncentrace PAH nízké, protože dochází k naředění sedimentů transportovaných z řeky Bíliny. Zastoupení jednotlivých homologů PAH ve směsi prokazuje shodu mezi lokalitami Klíšský potok při ústí a soutok Bíliny a Labe s tím rozdílem, že lokalita soutok Bíliny a Labe vykazuje zvýšený podíl naftalenu oproti Klíšskému potoku. Tento rozdíl lze vysvětlit vysokým obsahem naftalenu, který byl přítomen v říčním sedimentu Bíliny na lokalitě v Trmicích. Výsledné zastoupení jednotlivých homologů PAH na lokalitě soutok Bíliny a Labe je pak směsí složení PAH na lokalitách Klíšský potok při soutoku a Bílina v Trmicích. V zájmové oblasti povodí Odry v Ostravě byla nalezena nejvyšší koncentrace sledovaných PAH ve vzorku sedimentu Černého potoka, nižší hodnota byla ve vzorku říčního sedimentu Odry pod zaústěním Černého potoka. Zastoupení jednotlivých homologů PAH ve směsi prokazuje výraznou shodu mezi lokalitami Černý potok a Odra pod soutokem s Černým potokem. Rozdíly jsou pouze v zastoupení antracenu a naftalenu. Potenciálním zdrojem PAH do Černého potoka je průmyslová zóna v Ostravě-Přivozu, kde byla v minulosti provozována koksárna. Koncentrace PAH v obou jmenovaných sedimentech výrazně převyšují maximální hodnoty zjištěné v sedimentech Výzkumným ústavem vodohospodářským i Českým hydrometeorologickým ústavem publikované v Národní inventuře POPs v roce 2007 [48].

#### 4.5 Výskyt perfluorovaných látek v sedimentech

Perfluoroktansulfonát (PFOS) je jedinou PFC detekovanou v odebraných říčních sedimentech. Všechny analyzované látky ze skupin perfluoralkylkarboxylové kyseliny a perfluoroktansulfonamidy a většina perfluoralkylsulfonátů jsou na všech lokalitách pod limitem stanovitelnosti. PFOS je zjištěn v říčním sedimentu na pěti lokalitách ze šesti. Pod hranicí stanovitelnosti je pouze na lokalitě Odra pod soutokem s Černým potokem. PFOS se naopak v měřitelných koncentracích vyskytuje v říčních sedimentech na všech čtyřech lokalitách v zájmové oblasti povodí Labe v Ústí nad Labem a na lokalitě Vltava ve Chvatěrubech. Na všech lokalitách, kde byl PFOS detekován, převládá lineární izomer PFOS nad izomerem větveným.

Celkově je výskyt PFC v odebraných sedimentech relativně nízký. Protože neexistují dlouhodobá průměrná měření, ani nejsou stanoveny legislativní limity pro obsah PFOS nebo skupin PFC v půdách a sedimentech, můžeme srovnávat pouze se studii s omezeným rozsahem měření. Ve studii na třiceti dvou lokalitách na českých řekách [50] byla zjištěna přítomnost celé řady PFC, přičemž právě PFOS byl z nich nejběžnější. Koncentrace PFOS je v citované studii v rozsahu 0,2–17,7 µg/kg sušiny sedimentu. Námí zjištěné hodnoty a průměr (0,61 µg/kg sušiny) se řadí spíše na dolní okraj hodnot zmíněné studie. Naopak srovnatelný průměr PFOS (0,79 µg/kg sušiny) byl zjištěn během pravidelného ročního měření v říčních sedimentech na pěti lokalitách v povodí Moravy. [51] Koncentrace PFOS byly měřeny na řece Orge ve Francii (4,3 µg/kg sušiny) [52], na řece Mohan v Německu (0,58 µg/kg sušiny) [53], na řekách Dunaj, Rýn, Šelda (13,9 µg/kg sušiny) [54], v povodí Llobregat ve Španělsku (11,4 µg/kg sušiny) [55], na řece Šelda v Nizozemí (0,08 µg/kg sušiny) [56], na řekách a kanálech v Nizozemí (0,5 – 8,7 µg/kg sušiny) [57], v přírodním parku L'Albufera ve Španělsku (4,8 µg/kg sušiny) [58]. Při srovnání s uvedenými výzkumy v Evropě lze konstatovat, že naše nálezy PFOS se v zásadě pohybují na spodní hranici běžných hodnot.

#### 4.6 Výskyt bromovaných zpomalovačů hoření v sedimentech

Ze široké skupiny BFR je v odebraných říčních sedimentech zjištěn výskyt polybromovaných difenyletherů (PBDE), hexabromocyklohexanu (HBCD) a hexabrombenzenu (HBB). Ostatní analyzované BFR jsou na všech lokalitách pod limitem stanovitelnosti. Ve vzorcích říčních sedimentů z jedenácti lokalit jsou PBDE zjištěny na sedmi, HBCD na pěti

a HBB na jedné. Podobně jako u PFC neexistují dlouhodobá průměrná měření a nejsou stanoveny legislativní limity pro obsah PBDE, HBCD a HBB v půdách a sedimentech. Opět je alespoň možné srovnat výsledky s jinými studii.

Celkově je výskyt PBDE v odebraných sedimentech relativně nízký. V letech 2011 – 2014 [38] bylo Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským testováno 23 vzorků sedimentů na výskyt devíti kongenerů PBDE (BDE 28, BDE 47, BDE 66, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183). Průměrná koncentrace sumy zmíněných devíti kongenerů PBDE v říčních sedimentech jsou v citované studii 0,48 µg/kg sušiny. Pouze ve dvou vzorcích námi odebraných říčních sedimentů jsou hodnoty zmíněných devíti kongenerů PBDE nad limitem stanovení. Jedná se o vzorky z lokalit Odra pod soutokem s Černým potokem (0,04 µg/kg sušiny) a Vltava ostrov Císařská louka (0,12 µg/kg sušiny). Obě naměřené hodnoty sumy devíti kongenerů PBDE jsou menší než nejnižší naměřená hodnota (0,45 µg/kg sušiny) v průzkumu Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského. V porovnání s průzkumem provedeným v roce 2011 na třiceti dvou lokalitách na českých řekách [50] můžeme opět konstatovat, že námi naměřené hodnoty PBDE nepřevyšují běžný výskyt. Ve zmíněné studii bylo analyzováno pouze třináct z šestnácti kongenerů PBDE, které jsou součástí našeho měření, ale přesto se suma těchto kongenerů pohybovala mezi hodnotami 0,1 a 489,5 µg/kg sušiny říčního sedimentu. Sumy kongenerů PBDE z našeho měření (průměr 17,1 µg/kg sušiny) představují hodnoty na dolní hranici koncentrací zjištěných ve srovnávané studii. Ke stejnému závěru dospějeme při srovnání dílčích výsledků projektu BIOBROM [59] z osmi vzorků říčních sedimentů. Podle jejich zjištění kongener BDE 209 přesáhl na polovině lokalit 50 µg/kg sušiny sedimentu, což nebyla ani nejvyšší naměřená hodnota ve vzorcích naší studie. Ze srovnání vyplývá, že námi analyzované vzorky nepřekračují běžné hodnoty PBDE v říčních sedimentech.

Na dvou námi vzorkovaných lokalitách jsou relativně vyšší koncentrace HBCD v sedimentech. Průzkum výskytu BFR z roku 2011 [50] zjistil ve dvou desítkách vzorků říčních sedimentů koncentrace HBCD v rozmezí 0,4 až 37,5 µg/kg sušiny. Z námi analyzovaných vzorků pouze dva z deseti vykazují koncentrace HBCD ve středu rozmezí hodnot srovnávané studie. Jedná se o sediment z Labe v Třebouticích (16,5 µg/kg sušiny) a Vltavy ve Chvatěrubech (15,4 µg/kg sušiny). Pokud srovnáme námi zjištěné hodnoty HBCD s výsledky projektu BIOBROM [59], jsou hodnoty z lokalit Labe v Třebouticích a Vltava ve Chvatěrubech nad horním rozmezím zjištěných hodnot. Zbýlé námi měřené vzorky jsou při srovnání podprůměrné. Ze srovnání vyplývá, že dva námi analyzované vzorky říčních sedimentů vykazují relativně vyšší hodnoty HBCD.

#### 4.7 Výskyt PCB, dioxinů a PAH ve vzorcích ryb

V jednom ze čtyř vzorků ryb bylo nalezeno nadlimitní množství PCB a dioxinů. Maximální přípustné koncentrace PCB a dioxinů v rybách určených pro konzumaci jsou stanoveny v Nařízení Komise EU č. 1881/2006 ze dne 19. prosince 2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách. [60] Limitní hodnota sumy šesti indikátorových kongenerů PCB (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180 – tzn. bez kongeneru PCB 118) pro volně žijící sladkovodní ryby je ve zmíněném nařízení 125 µg/kg svaloviny. Pro obsah dioxinů vyjádřený ve WHO-TEQ je limitní hodnota 3,5 ng/kg svaloviny a pro součet WHO-TEQ dioxinů a DL-PCB je 6,5 ng/kg svaloviny. Vzorek dvou cejnů velkých odlovený z Labe v Ústí nad Labem Střekově překročil všechny tři zmíněné ukazatele. Obsah šesti indikátorových kongenerů PCB v cejnech (469,1 µg/kg svaloviny) překročil limitní hodnotu 3,8krát. WHO-TEQ dioxinů v uvedeném vzorku (4,8 ng/kg svaloviny) překročil limit 1,4krát. Maximální přípustná hodnota WHO-TEQ dioxinů a DL-PCB v součtu je ve stejném vzorku (15,6 ng/kg svaloviny) překročena 2,4krát. Ryby se zjištěnými hodnotami PCB a dioxinů nelze dle platné evropské legislativy uvádět na trh jako potraviny. Ve zbylých třech vzorcích ryb z Odry bylo zjištěno významné množství PCB a dioxinů, ale platné limity pro obsah kontaminantů v potravinách splňují.

Množství PCB v odlovených rybách je oproti rybám z neznečištěného prostředí několikanásobné, ale nachází se v rozsahu, který se běžně vyskytuje v rybách z českých řek. V regionu Lotrinsko na severovýchodě Francie byly v rybách z pěstebních farem zjišťovány koncentrace sumy sedmi I-PCB. [61] Jejich průměrná koncentrace byla ve dvaceti pěti vzorcích kapra obecného 2,35 µg/kg svaloviny a ve dvanácti vzorcích okouna říčního 2,65 µg/kg svaloviny. Nejvyšší zjištěná hodnota sumy sedmi I-PCB ve svalovině ryb (6,4 µg/kg svaloviny) udávaná v citované studii byla více než čtyřikrát menší než nejnižší námi zjištěná hodnota stejného parametru (27,2 µg/kg svaloviny), která byla naměřena na vzorku jelců tloušťů pocházejících z řeky Odry. V tomto srovnání jsou všechny námi analyzované vzorky ryb několikanásobně více znečištěny PCB nežli ryby z neznečištěných lokalit. Naopak při srovnání s hodnotami z některých českých řek vykazují námi odlovené vzorky ryb běžné hodnoty PCB. Studie provedená na patnácti lokalitách na několika českých vodních tocích v roce 2014 [42] prokázala na celkem sedmdesáti dvou vzorcích ryb koncentrace sumy sedmi I-PCB v rozmezí hodnot 1,4 až 509,4 µg/kg svaloviny. V naší studii zjištěné koncentrace PCB se pohybují v rozmezí hodnot citované studie. Námi zjištěné výsledky potvrdili, že ryby v českých řekách mají oproti neznečištěnému prostředí zvýšené hodnoty PCB.

Pro srovnání koncentrací dioxinů v rybách z různých lokalit je lépe vycházet z hodnot přepočtených na gram tuku, který eliminuje významný faktor ovlivňující výslednou hodnotu, a sice obsah tuku v rybách, který nesouvisí se zátěží dané lokality toxickými látkami. Ve smíšeném vzorku dvou cejnů z Labe v Ústí nad Labem analýza zjistila 102.1 ng WHO-TEQ/kg tuku dioxinů (v minimální hodnotě). To je třetí nejvyšší hodnota zjištěná v rybách z českých řek. Nejvyšší měl směsný vzorek pěti štik obecných odchycených v Labi pod Spolanou Neratovice ve studii publikované v březnu 2015, konkrétně 134.1 ng WHO-TEQ/kg tuku (vypočteno podle dat ve studii) [62]. Druhá nejvyšší hodnota (117.8 ng I-TEQ/kg tuku) byla zjištěna v roce 2001 v cejnovi velkém odloveném ve Vltavě v Klecanech [63].

Vzorky ryb obsahují relativně běžné koncentrace PAH. Nařízení Komise EU č. 1881/2006 nestanovuje limitní hodnoty pro nezpracované ryby, ale stanovuje pouze limity PAH pro svalovinu uzených ryb a dalších produktů rybolovu. Maximální limit ve svalovině uzených ryb a produktů rybolovu je pro benzo(a)pyren 2 µg/kg svaloviny a pro součet čtyř homologů PAH (benzo(a)pyren, benzo(a)anthracen, benzo(b)fluoranthren, chrysen) je 12 µg/kg svaloviny. V těchto ukazatelích by odebrané vzorky obstály. Ovšem je nutno poznamenat, že zmíněné maximální limity jsou vytvořeny z důvodu vzniku PAH v potravinách při tepelných úpravách a uzení. Právě tepelná úprava pokrmů je nejvýznamnějším zdrojem PAH pro lidský organismus. [64] Vhodnější je srovnání s Národní inventurou perzistentních organických polutantů [48], kde byla zjištěna průměrná hodnota sumy patnácti homologů PAH (naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benzo(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-cd)pyren) v rybách 593,2 µg/kg svaloviny. Při srovnání s touto hodnotou jsou koncentrace PAH ve všech našich vzorcích ryb podprůměrné.

#### 4.8 Výskyt PFC a BFR ve vzorcích ryb

Výskyt PFOS v odebraných rybách indikuje na Labi v Ústí nad Labem a Odře v Ostravě environmentální znečištění. Ve vzorcích ryb byly nalezeny PFC ze všech tří sledovaných skupin látek: perfluoroalkylkarboxylové kyseliny, perfluoroalkylsulfonáty a perfluorooktansulfonamidy. Pro látky ze skupiny PFC nejsou v české a evropské legislativě pro potraviny uváděné na trh stanoveny hygienické limity, ale PFOS je jednou z prioritních látek v oblasti vodní politiky Evropské unie. Směrnice Evropského parlamentu a rady 2013/39/EU, ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky [65], stanoví v příloze II. pro PFOS normu environmentální kvality, která je pro vodní biotu na hodnotě 9,1 µg/kg svaloviny čerstvé hmotnosti živočicha. Uvedená koncentrace PFOS byla překročena ve vzorcích cejnů velkých z Labe v Ústí nad Labem (17,1 µg/kg svaloviny) a v okounech říčních z Odry v Ostravě (19,6 µg/kg svaloviny). Přestože vzorek jeliců tloušťů z Odry v Ostravě (2,8 µg/kg svaloviny) nepřekročil normu environmentální kvality, pro stejnou lokalitu překročil uvedenou normu vzorek okounů říčních, přičemž směrnice uvádí, že je norma stanovena pro ryby a nespecifikuje blíže jejich druh. Na základě našich výsledků lze označit obě sledované lokality za znečištěné PFOS. Ve srovnání s rybami ze znečištěných lokalit se ovšem nejedná o nějak významné množství PFOS. Ve Spojených státech byl v roce 2005 proveden průzkum na rybách z řek Ohio, Missouri a horního toku Mississippi. [66] Z celkem 60 vzorků ryb ze všech tří řek byl spočten průměr PFOS na 105 µg/kg svaloviny, což pětinašobně překračuje nejvyšší námi zjištěnou koncentraci PFOS v rybí svalovině.

Výskyt PBDE ve všech odebraných rybách indikuje environmentální znečištění vod. Ve všech vzorcích ryb byly ze sledovaných BFR stanoveny pouze PBDE, všechny ostatní BFR byly pod mezí stanovitelnosti. PBDE nemají v legislativě pro potraviny uváděné na trh stanoveny hygienické limity, ale jsou podobně jako PFOS látkami prioritními v oblasti vodní politiky Evropské unie. Příloha II. Směrnice Evropského parlamentu a rady 2013/39/EU [65] stanoví pro sumu šesti kongenerů PBDE (BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153 a BDE 154) normu environmentální kvality pro biotu 0,0085 µg/kg čerstvé hmotnosti živočicha. Norma environmentální kvality sumy šesti kongenerů PBDE byla překročena ve všech třech analyzovaných vzorcích ryb ze dvou lokalit: Labe v Ústí nad Labem a Odra v Ostravě. Na základě zjištěných výsledků lze označit obě sledované lokality za znečištěné PBDE.

Nenalezli jsme koncentrace PBDE, které by výrazně převyšovaly běžné hodnoty. Částečné srovnání umožňuje studie obsahu PBDE v rybách v obchodní síti ve Spojených státech. [67] Průměrný obsah sumy třinácti kongenerů PBDE (BDE 17, BDE 28, BDE 47, BDE 66, BDE 77, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 138, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 209) v celkem dvaceti čtyřech vzorcích ryb zjištěný v citované studii byl 1,12 µg/kg svaloviny. Pokud bychom tuto hodnotu srovnali s našimi výsledky sumy celkem šestnácti kongenerů došli bychom k relativně srovnatelným hodnotám u dvou vzorků a k pětinašobné koncentraci ve vzorku okouna říčního z Odry v Ostravě (5,57 µg/kg svaloviny). Ve srovnání s koncentracemi PBDE v rybách z českých řek jsme v našich vzorcích našli relativně běžné koncentrace. V roce 2005 bylo provedeno šetření výskytu PBDE na osmdesáti rybách ulovených v povodí Vltavy a Labe. [68] Byly stanoveny průměrné sumy deseti kongenerů PBDE (BDE 28, BDE 47, BDE 49, BDE 66, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154,

BDE 183) v cejnech velkých (9,8 µg/kg svaloviny; n=15), jelicích tlouštích (7,5 µg/kg svaloviny; n=45) a okounech říčních (3,8 µg/kg svaloviny; n=20). Námi zjištěné sumy stejných deseti kongenerů byly na dvou vzorcích – cejni velcí z Labe (1,1 µg/kg svaloviny) a jelci tloušti z Odry (1,01 µg/kg svaloviny) – výrazně nižší než uvedené průměry, na jednom vzorku – okouni říční z Odry (5,57 µg/kg svaloviny) – srovnatelné s průměrem. Námi zjištěné koncentrace PBDE neprokázaly vyšší než běžnou kontaminaci ryb.

## 5 Závěr

Celkem bylo analyzováno patnáct vzorků říčních sedimentů a čtyři vzorky ryb z různých lokalit v České republice s cílem získat údaje o zatížení říčních ekosystémů perzistentními organickými polutanty. Vzorkované lokality se nacházejí v pěti zájmových oblastech, které byly vybrány cíleně v blízkosti potencionálních zdrojů kontaminace. Široká škála sledovaných látek zahrnovala polychlorované bifenyly, dioxiny, polycyklické aromatické uhlovodíky, perfluorované sloučeniny a bromované zpomalovače hoření.

Koncentrace sedmi I-PCB byly analyzovány ve vzorcích sedimentu na celkem patnácti lokalitách, přičemž jejich průměrná hodnota je 66,8 µg/kg sušiny. Nejvyšší hodnoty I-PCB v sedimentech se nacházejí na lokalitách soutok Bíliny a Labe a Labe v Litoměřicích. Koncentrace I-PCB v říčních sedimentech na obou lokalitách překračuje legislativní kritéria pro aplikaci sedimentu na zemědělský půdní fond. Koncentrace sedmi I-PCB byly analyzovány ve čtyřech vzorcích ryb odlovených na dvou lokalitách. Ve vzorku ryb z Labe v Ústí nad Labem je koncentrace I-PCB 469,1 µg/kg svaloviny, čímž překračuje 3,8krát evropský hygienický limit obsahu I-PCB ve sladkovodních rybách uváděných na trh. Zbylé vzorky ryb mají měřitelné koncentrace I-PCB, ale hygienický limit nepřesahují.

Hodnoty I-TEQ pro DL-PCB a dioxiny byly analyzovány ve vzorcích sedimentů ze čtyř lokalit v jedné zájmové oblasti. Průměrná hodnoty I-TEQ dioxinů na sledovaných lokalitách je 10,2 ng/kg a více než trojnásobně překračuje průměrnou koncentraci výskytu dioxinů v půdách. Výrazně vyšší hodnoty I-TEQ dioxinů jsou na dvou lokalitách: Klíšský potok při ústí a soutok Bíliny a Labe. Hodnoty WHO-TEQ pro DL-PCB a dioxiny byly analyzovány ve čtyřech vzorcích ryb ze dvou lokalit. Ve vzorku ryb z Labe v Ústí nad Labem je hodnota WHO-TEQ pro dioxiny 4,8 ng/kg svaloviny a hodnota WHO-TEQ je pro sumu DL-PCB a dioxinů 15,6 ng/kg svaloviny. V obou uvedených parametrech překračuje obsah kontaminantů evropský hygienický limit pro uvádění sladkovodních ryb na trh. Ostatní vzorky ryb mají měřitelné hodnoty WHO-TEQ DL-PCB a dioxinů, ale hygienické limity splňují. V relativním srovnání koncentrací dioxinů v přepočtu na tuk byla koncentrace ve směsném vzorku cejnů z Ústí nad Labem (102.1 ng WHO-TEQ/kg tuku) třetí nejvyšší zjištěná v českých řekách.

Koncentrace šestnácti homologů PAH byly analyzovány v celkem sedmi vzorcích sedimentů. Průměrná suma koncentrací šestnácti homologů PAH je 21 186 µg/kg sušiny. Nejvyšší koncentrace PAH jsou na lokalitách Černý potok, Odra pod soutokem s Černým potokem a Klíšský potok. Koncentrace PAH v říčních sedimentech na těchto třech lokalitách překračují legislativní kritéria pro aplikaci sedimentu na zemědělský půdní fond. Koncentrace šestnácti homologů PAH byly analyzovány ve čtyřech vzorcích ryb. Hodnoty PAH nepřevyšovaly běžné hodnoty zjištěné v rybách.

Devatenáct látek ze skupiny PFC bylo analyzováno v šesti vzorcích sedimentů. Jedinou zjištěnou sloučeninou ze skupiny PFC ve vzorcích sedimentů je perfluorookansulfonát (PFOS), jehož průměrná koncentrace je 0,51 µg/kg sušiny. Při srovnání s řadou výzkumů v České republice a v Evropě se naše nálezy PFOS pohybují na spodní hranici běžných hodnot. Tři vzorky ryb ze dvou lokalit byly analyzovány na přítomnost devatenácti různých PFC, z nichž byla potvrzena přítomnost perfluoroalkylkarboxylových kyselin, perfluoroalkylsulfonátů a perfluorookansulfonamidů. Koncentrace PFOS v rybí svalovině překračují ve vzorcích na obou vzorkovaných řekách – Labe v Ústí nad Labem a Odra v Ostravě – evropskou normu environmentální kvality vod.

Ze skupiny BFR bylo analyzováno celkem dvacet devět látek ve vzorcích sedimentů z deseti lokalit. V měřitelných koncentracích byla v říčních sedimentech zjištěna přítomnost polybromovaných difenyletherů (PBDE), hexabromocyklohexanu (HBCD) a hexabrombenzenu (HBB). Ze srovnání s jinými studii vyplývá, že námi analyzované vzorky nepřekračují běžné hodnoty PBDE v říčních sedimentech, ale vykazují relativně vyšší hodnoty HBCD. Tři vzorky ryb ze dvou lokalit byly analyzovány na přítomnost dvaceti devíti různých BFR, z nichž byla potvrzena přítomnost pouze PBDE. Koncentrace sumy šesti definovaných kongenerů PBDE v rybí svalovině překračují ve všech třech vzorcích normu environmentální kvality vod dle evropské legislativy.

Nejvíce znečištěnou ze sledovaných zájmových oblastí je povodí Labe v Ústí nad Labem, kde jsou na jedné lokalitě překročeny normy pro využití sedimentů z hlediska PCB a na jedné z hlediska PAH. Dále vzorek ryb z Labe v Ústí nad Labem překračuje hygienické normy pro potraviny z hlediska obsahu PCB a dioxinů, a z hlediska znečištění vodních ekosystémů překračuje limity pro PFOS a PBDE.

## 6 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] MEADOR J. P., STEIN J. E., REICHERT W. L., VARANASI U. (1995): Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 143: 79-165.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] MILLER S., COBBING M., JACOBSON T., SANTEN M. (2015): Footprints in the snow – Hazardous PFCs in remote locations around the globe. *Greenpeace e. V.*, pp 48.
- [10] ARES J. (1994): Long range long term transport and decay of PAHs in a semiarid coastal area of Argentina. *Toxicological & Environmental Chemistry* 41: 109-123.
- [11] SCHECTER A., HARRIS T.R., SHAH N., MUSUMBA A., PÄPKE O. (2008): Brominated flame retardants in US food. *Molecular Nutrition & Food Research* 52: 266-272.
- [12] WEIHE P., KATO K., CALAFAT A.M., NIELSEN F., WANIGATUNGA A.A., NEEDHAM L.L., GRANDJEAN P. (2008): Serum Concentrations of Polyfluoroalkyl Compounds in Faroese Whale Meat Consumers. *Environmental Science and Technology* 42 (16): 6291-6295.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] KIM K. H., JAHAN S. A., KABIR E., BROWN R. J. C. (2013): A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60: 71–80.
- [17] The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs). *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*.
- [18] WIMMEROVÁ S., WATSON A., DROBNÁ B., ŠOVČÍKOVÁ E., WEBER R., LANCZ K., PATAYOVÁ H., RICHTEROVÁ D., KOŠTIÁKOVÁ V., JUREČKOVÁ D., ZÁVACKÝ P., STRÉMY M., JUSKO T. A., MURÍNOVÁ L. P., HERTZ-PICCIOTTO I., TRNOVEC T. (2015) The spatial distribution of human exposure to PCBs around a former production site in Slovakia. *Environmental Science Pollution Research* 22: 14405–14415.
- [19] YEY H. C., LI W., LAU A., WANG K. (2013): Identifying PCB Contaminated Transformers Through Active Learning. *Power Systems, IEEE Transactions* 28: 3999–4006.
- [20] JANSSON S., GRABIC R. (2014): Multivariate relationships between molecular descriptors and isomer distribution patterns of PCBs formed during household waste incineration. *Environmental Science Pollution Research* 21: 3082–3090.
- [21] LIU G., ZHENG M., JIANG X., JIN R., ZHAO Y., ZHAN J. (2015): Insights into the emission reductions of multiple unintentional persistent organic pollutants from industrial activities. *Chemosphere* 144: 420–424.

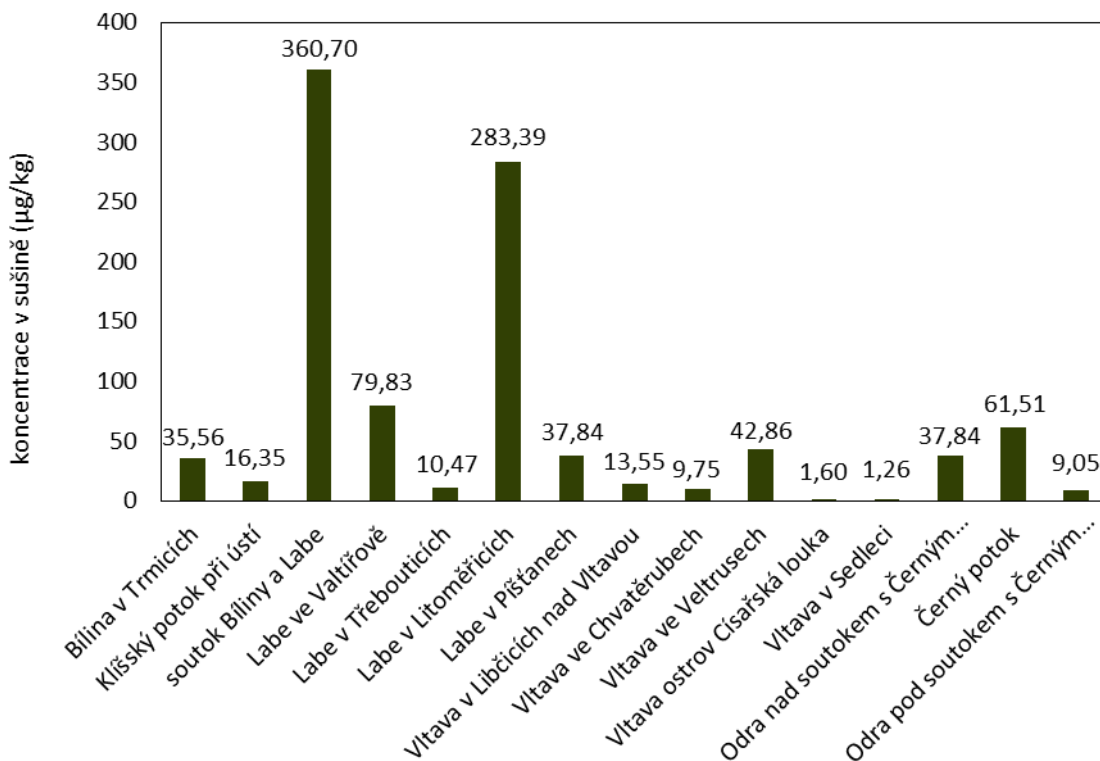
- [22] DOPICO M., GÓMEZ A. (2015): Review of the current state and main sources of dioxins around the World. *Journal of the Air & Waste Management Association* 65: 1033-1049.
- [23] MARINI M., FRAPICINI E. (2013): Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments in the deeper area of the Northern Adriatic Sea (Mediterranean Sea). *Chemosphere* 90: 1839–1846.
- [24] MASTRAL A. M., CALLÉN M. S. (2000): A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. *Environmental Science and Technology* 34: 3051–3057.
- [25] JENSEN A.A., POULSEN P.B., BOSSI R. (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents Survey of Chemical Substances in Consumer Products. pp 99.
- [26] HOUDE M., DE SILVA A.O., MUIR D.C.G., LETCHER R.J. (2011): Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. *Environmental Science and Technology* 45 (19): 7962–7973.
- [27] JANSSEN S. (2005): Brominated Flame Retardants: Rising Levels of Concern. *Health Care Without Harm*, pp 39.
- [28] REID B.J., JONES K.C., SEMPLE K.T. (2000): Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* 108 (1): 103-112.
- [29] Zvýšený nález polychlorovaných bifenyliů (PCB) v řece Labi. Tisková zpráva Povodí Labe, státní podnik, ze dne 3. 7. 2015.
- [30] PITTER P. (2009): *Hydrochemie: celost. vysokošk. učebnice pro stud. vys. škol chemickotechnologických oborů*. Praha VŠCHT, ISBN 978-80-7080-701-9.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Metodický pokyn MŽP (Věstník MŽP 3/1996).
- [34] Příloha č. 2 vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
- [35] Příloha č. 1 vyhlášky č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě.
- [36] Příloha č. 10 vyhlášky č. 294/2005 Sb., požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu.
- [37] HOLOUBEK I., KLÁNOVÁ J., JARKOVSKÝ J., KUBÍK V., HELEŠIC J. (2007): Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosetice observatory, Czech Republic. Part II. *Journal of Environmental Monitoring* 9: 564-571.
- [38] Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně (2015): *Kontrola a monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích*. Zpráva za rok 2014, pp 89.
- [39] V Labi našli nebezpečný jed! Ústecký deník ze dne 24. 7. 2015.
- [40] Zvýšené hodnoty polychlorovaných bifenyliů (PCB) v Labi, stav k 7. 9. 2015. Tisková zpráva České inspekce životního prostředí, ze dne 7. 9. 2015.
- [41] KOHUŠOVÁ K., HAVEL L., VLASÁK P., TONIKA J. (2011): A long-term survey of heavy metals and specific organic compounds in biofilms, sediments, and surface water in a heavily affected river in the Czech Republic. *Environmental Monitoring and Assessment* 174: 555–572.
- [42] HÁJKOVÁ L. (2014): *Organochlorové pesticidy (OCPs) a PCB v sedimentech a rybách z řek v ČR*. Bakalářská práce - Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, pp 81.
- [43] Zvýšené hodnoty polychlorovaných bifenyliů (PCB) v Labi, stav k 1. 12. 2015. Tisková zpráva České inspekce životního prostředí, ze dne 1. 12. 2015.
- [44] ČIŽP (2002): *Zpráva o dopadu povodní v srpnu 2002 na životní prostředí z hlediska kompetencí ČIŽP*.
- [45] BERANOVÁ K., HAVEL M., JEHLIČKA M., PETRLÍK J. (2002): *Toxické znečištění a povodně minulé i budoucí - případová studie*. Arnika, pp 21.
- [46] *Národní implementační plán Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech, který byl vzat na vědomí vládou dne 7. prosince 2005 usnesením č. 1572*
- [47] HOLOUBEK I. et al. (2006): *Národní implementační plán Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech*, pp 193.
- [48] *Národní inventarizace perzistentních organických polutantů v České republice 2007*.
- [49] KOHUŠOVÁ K., HAVEL L., VLASÁK P., TONIKA J. (2011): A long-term survey of heavy metals and specific organic compounds in biofilms, sediments, and surface water in a heavily affected river in the Czech Republic. *Environmental Monitoring and Assessment* 174: 555–572.
- [50] VŠCHT (2011): *Výskyt perfluorovaných a bromovaných sloučenin ve vzorcích ryb a sedimentů z vybraných lokalit České republiky*. Projekt Voda Živá - závěrečná zpráva, Arnika – Program toxické látky a odpady, pp 49.

- [51] BEČANOVÁ J., KOMPRDOVÁ K., VRANA B., KLÁNOVÁ J. (2016): Annual dynamics of perfluorinated compounds in sediment: A case study in the Morava River in Zlín district, Czech Republic. *Chemosphere* 151: 225-233.
- [52] LABADIE P., CHEVREUIL M. (2011): Partitioning behaviour of perfluorinated alkylcontaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environmental Pollution* 159: 391-397.
- [53] BECKER A.M., GERSTMANN S., FRANK H. (2008): Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany. *Environmental Pollution* 156: 818-820.
- [54] DE VOOGT P., DE COEN W., DEWOLF W., HEIMSTAD E., MCLACHLAN M., VAN LEEUWEN S., VAN ROON A. (2006): Perfluorinated Compounds in the European Environment (PERFORCE). Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics. Universiteit van Amsterdam.
- [55] Campo J., Perez F., Masia A., Pico Y., Farre M., Barcelo D. (2015): Perfluoroalkylsubstance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain). *Science of the Total Environment* 503: 48-57.
- [56] Esparza X., Moyano E., de Boer J., Galceran M.T., van Leeuwen S.P.J. (2011): Analysis of perfluorinated phosphonic acids and perfluorooctane sulfonic acid in water, sludge and sediment by LC-MS/MS. *Talanta* 86: 329-336.
- [57] KWADIJK C.J.A.F., KORYTÁR P., KOELMANS A.A. (2010): Distribution of perfluorinated compounds in aquatic systems in The Netherlands. *Environmental Science and Technology* 44: 3746-3751.
- [58] PICO Y., BLASCO C., FARRE M., BARCELO D. (2011): Occurrence of perfluorinated compounds in water and sediment of L'Albufera Natural Park (Valencia, Spain). *Environmental Science Pollution Research* 19: 946-957.
- [59] PULKRABOVÁ J., HAJŠLOVÁ J., POUSTKA J., HRÁDKOVÁ P.: Brominated Flame Retardants in River Sediments and Sewage Sludges Collected in the Czech Republic. Projekt BIOBROM.
- [60] Nařízení Komise (EU) č. 1881/2006 ze dne 19. prosince 2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách. (v platném znění ke dni 1. 1. 2016)
- [61] THOMAS M., LAZARTIGUES A., BANAS D., BRUN-BELLUT J., FEIDT C. (2012): Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 77: 35-44.
- [62] MUSIL J. et al. (2015): Provedení analýzy svaloviny ryb, včetně jejich odlovu z řeky Labe a pískovny Mlékojedy. Závěrečná zpráva, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka Praha, pp 54.
- [63] Holoubek I. et al. (2003): Národní inventura perzistentních organických polutantů v České republice. Project GF/CEH/01/003: Enabling activities to facilitate early action on the implementation of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Czech Republic. Brno, TOCOEN.
- [64] TOMANIOVÁ M., KOCOUREK V., HAJŠLOVÁ J. (1997): Polycyklické aromatické uhlovodíky v potravinách. *Chemické listy* 91: 357-366.
- [65] Směrnice Evropského parlamentu a rady 2013/39/EU, ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky.
- [66] YE X., STRYNAR M.J., NAKAYAMA S.F., VARNS J., HELFANT L., LAZORCHAK J., LINDSTROM A.B. (2008): Perfluorinated compounds in whole fish homogenates from the Ohio, Missouri, and Upper Mississippi Rivers, USA. *Environmental Pollution* 156: 1227-1232.
- [67] SCHECTER A., HARRIS A.T., SHAH N., MUSUMBA A., PÄPKE O. (2008): Brominated flame retardants in US food. *Molecular Nutrition & Food Research* 52: 266-272.
- [68] HAJŠLOVÁ J., PULKRABOVÁ J., POUSTKA J., ČAJKA T., RANDÁK T. (2007): Brominated flame retardants and related chlorinated persistent organic pollutants in fish from river Elbe and its main tributary Vltava. *Chemosphere* 69: 1195-1203.

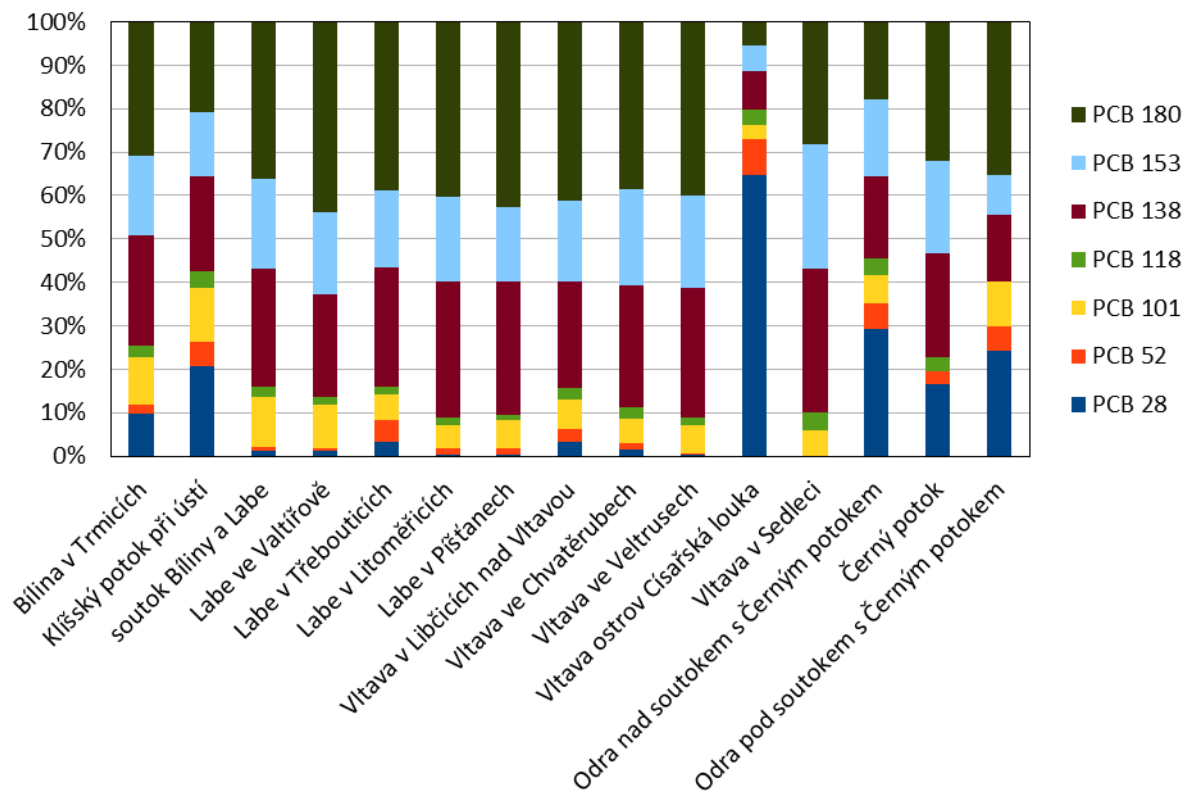


**Příloha:**

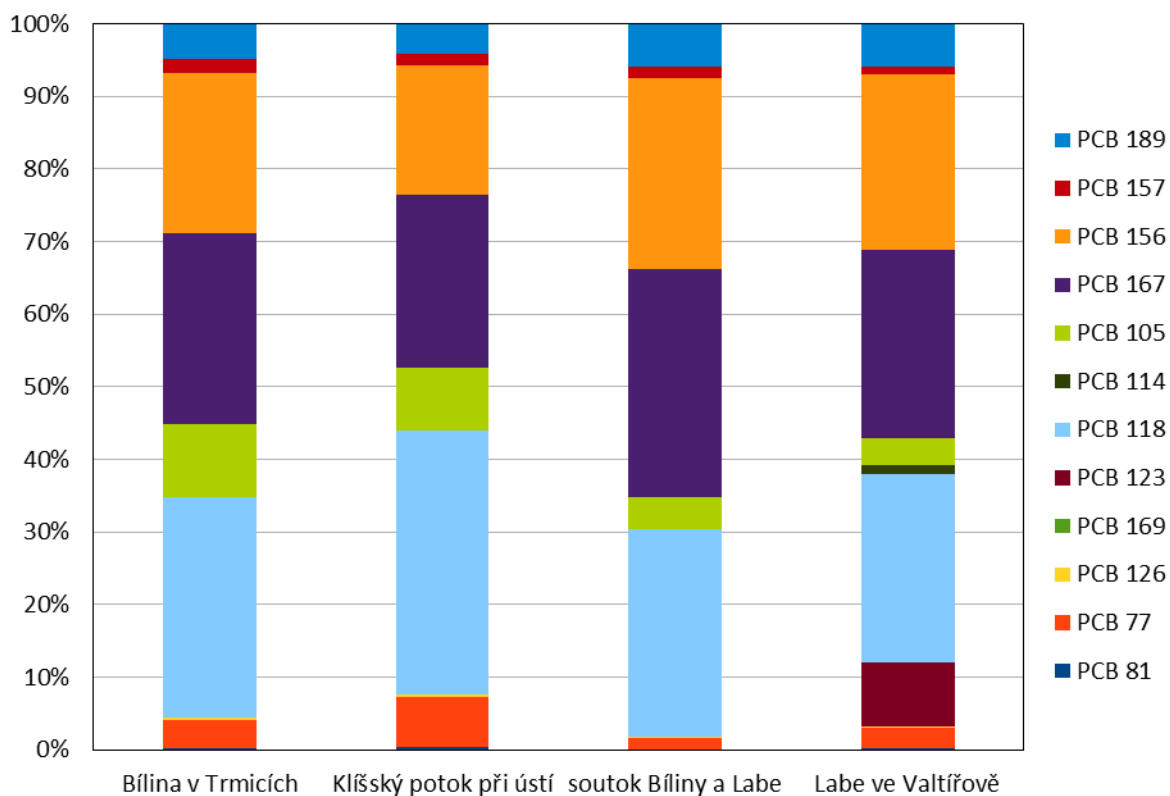
**Graf 1:** Koncentrace I-PCB ve vzorcích sedimentů. Popisky v grafu udávají sumu koncentrací I-PCB v suché navážce sedimentu [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].



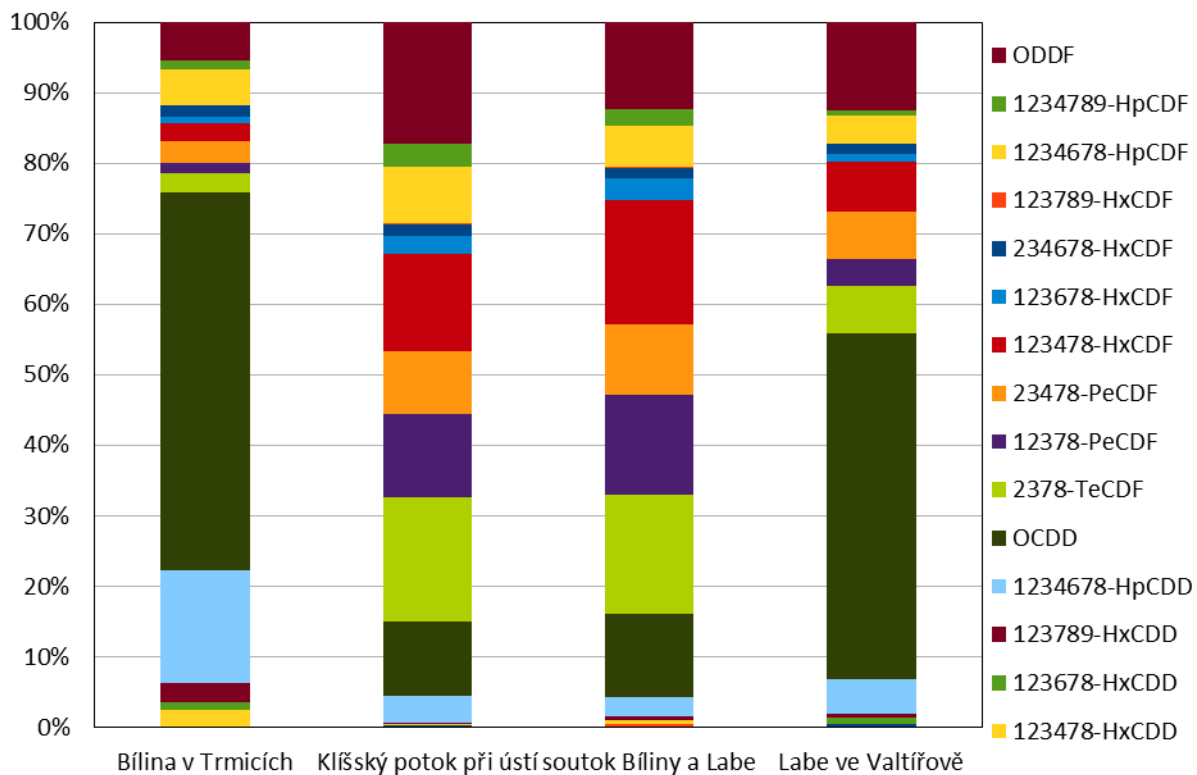
**Graf 2:** Procentuální zastoupení kongenerů I-PCB ve vzorcích sedimentů.



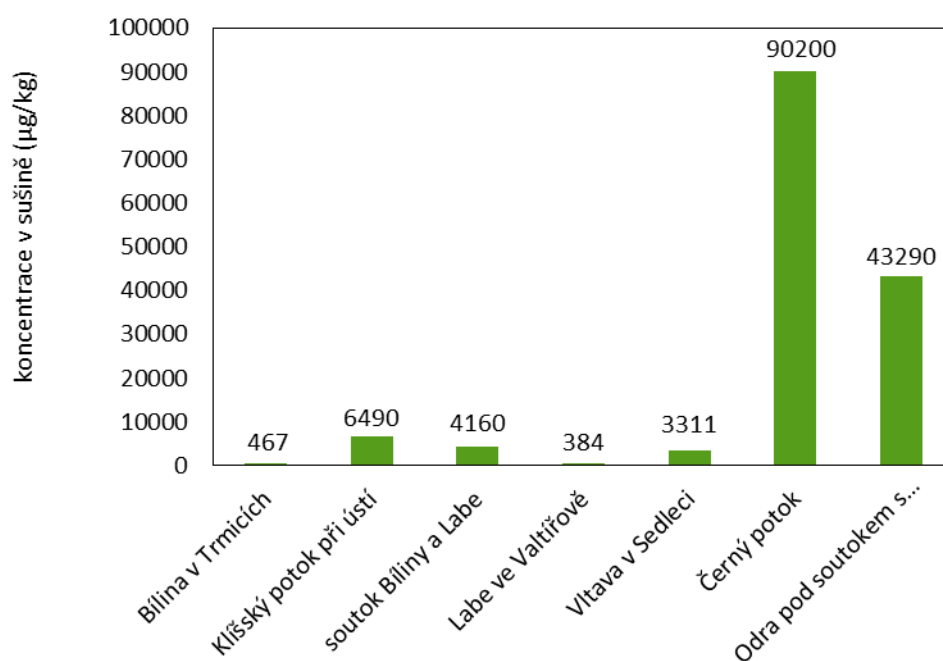
**Graf 3:** Procentuální zastoupení kongenerů DL-PCB ve vzorcích sedimentů.



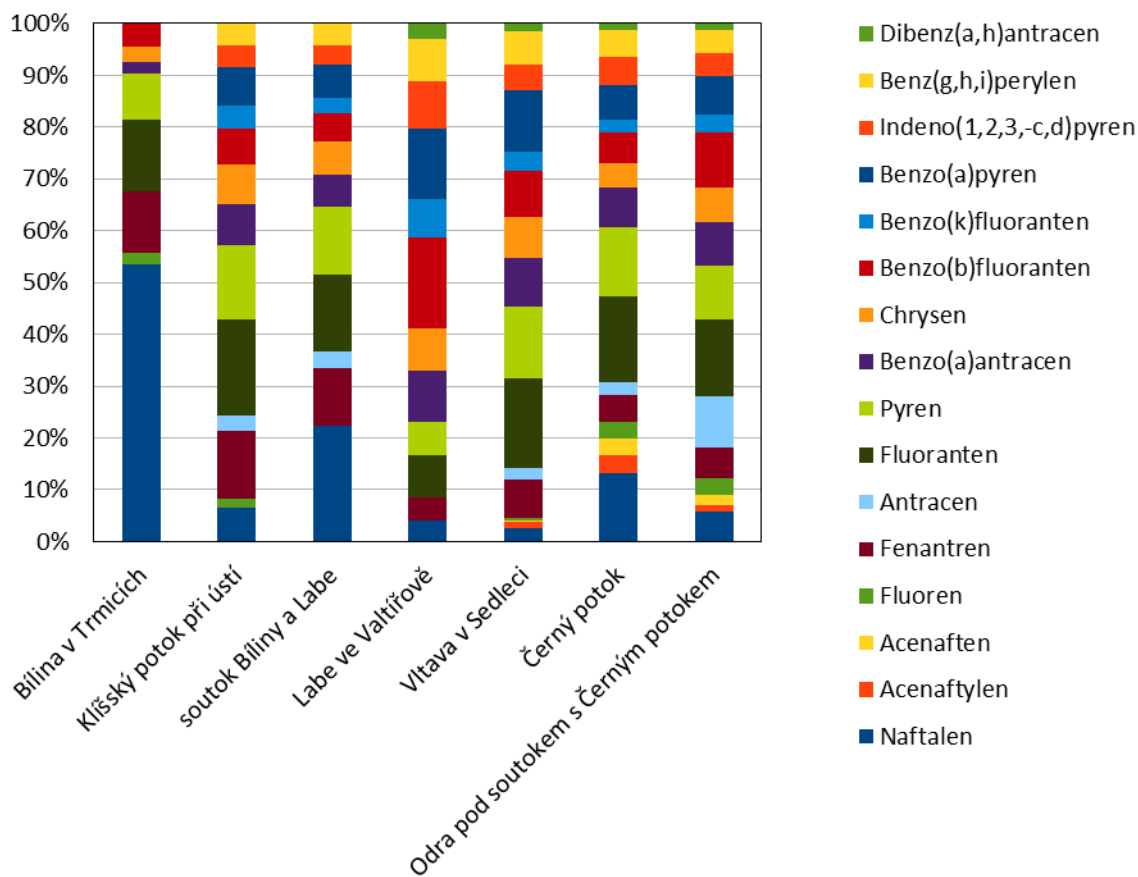
**Graf 4:** Procentuální zastoupení kongenerů dioxinů ve vzorcích sedimentů.



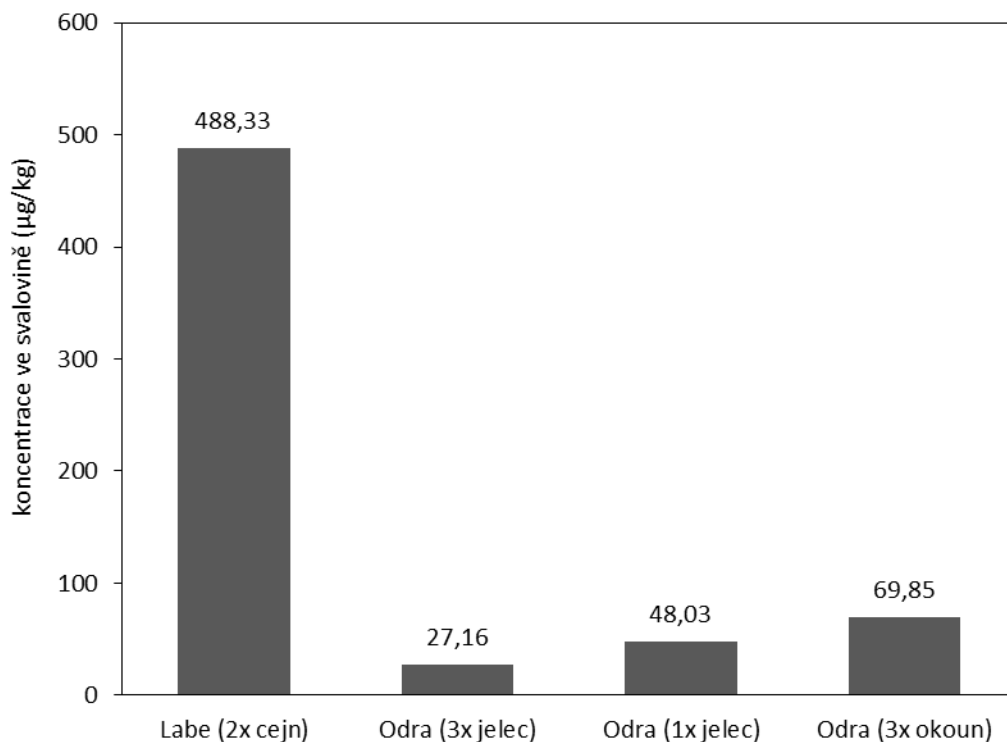
**Graf 5:** Množství PAH ve vzorcích sedimentů. Popisky v grafu udávají sumu koncentrací PAH v suché navážce sedimentu [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].



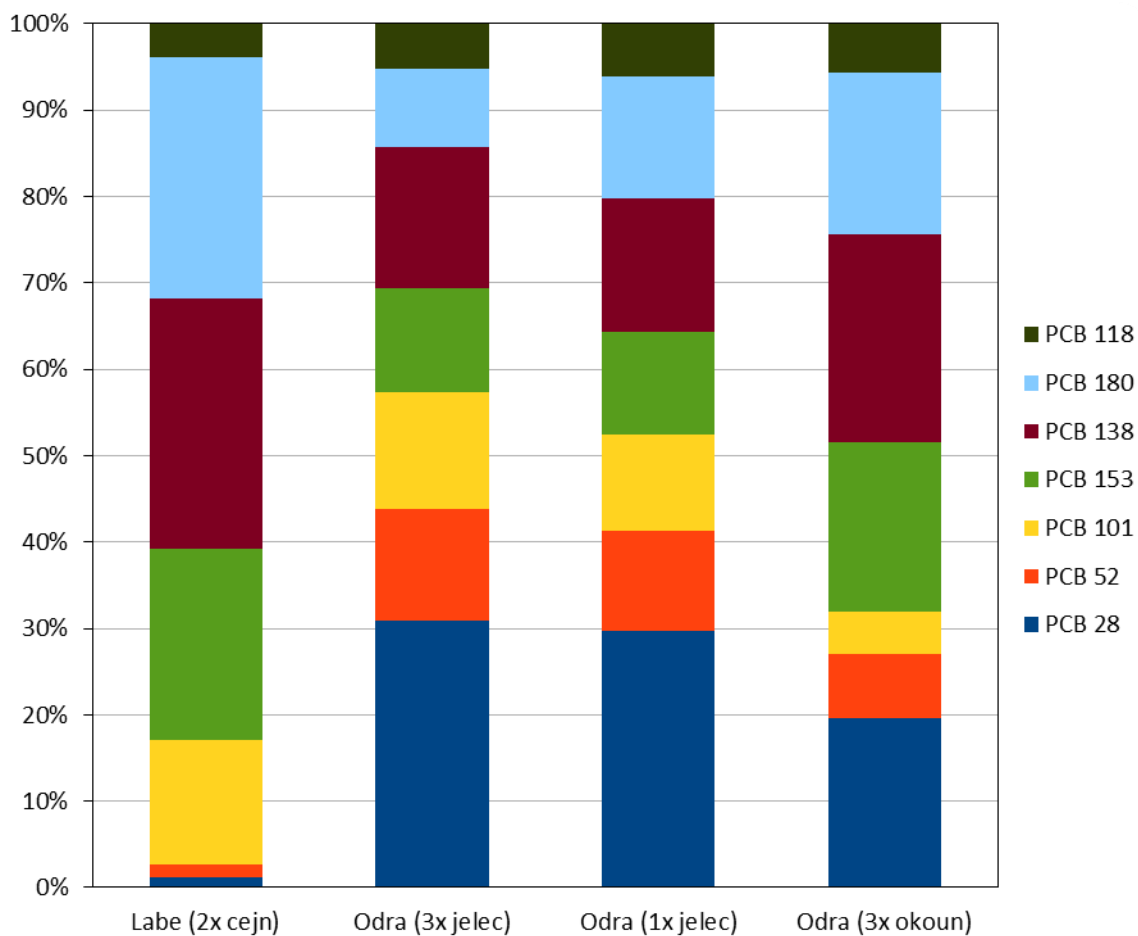
**Graf 6:** Procentuální zastoupení homologů PAH ve vzorcích sedimentů.



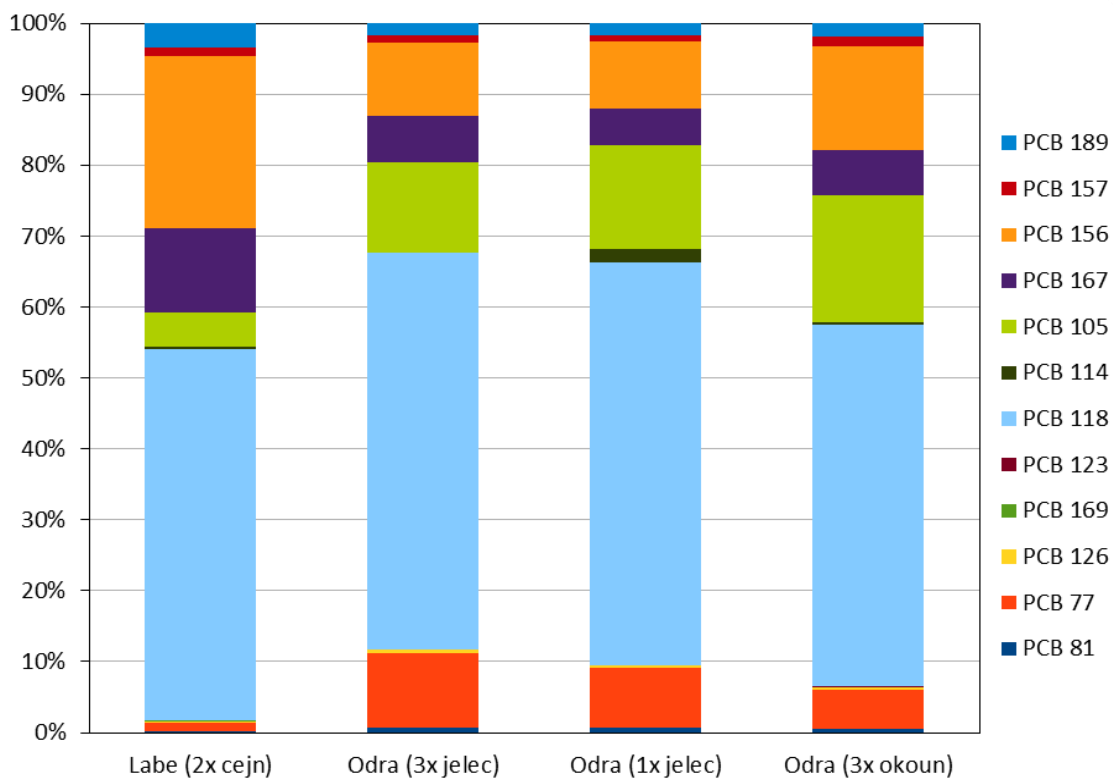
**Graf 7:** Koncentrace I-PCB ve vzorcích ryb. Popisky v grafu udávají sumu koncentrací I-PCB ve svalovině [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].



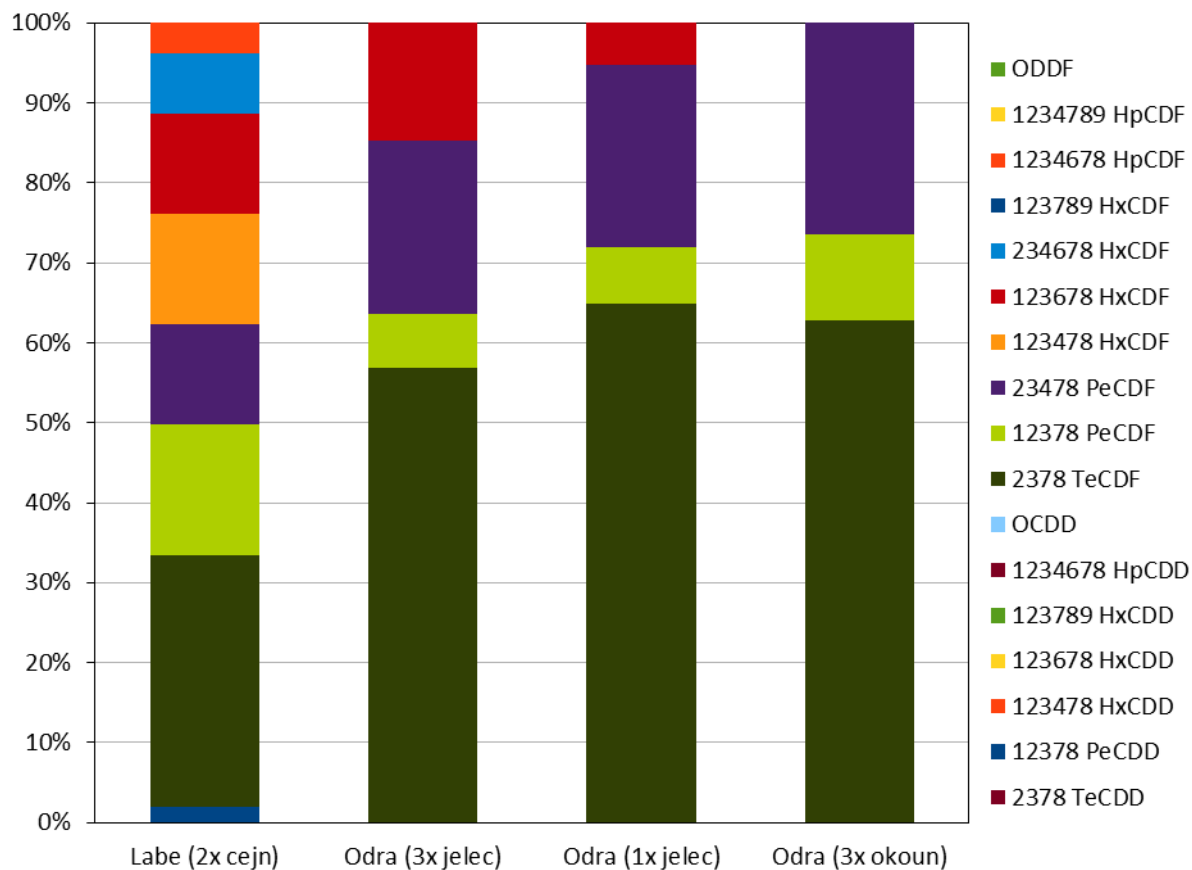
**Graf 8:** Procentuální zastoupení kongenerů I-PCB ve svalovině ryb.



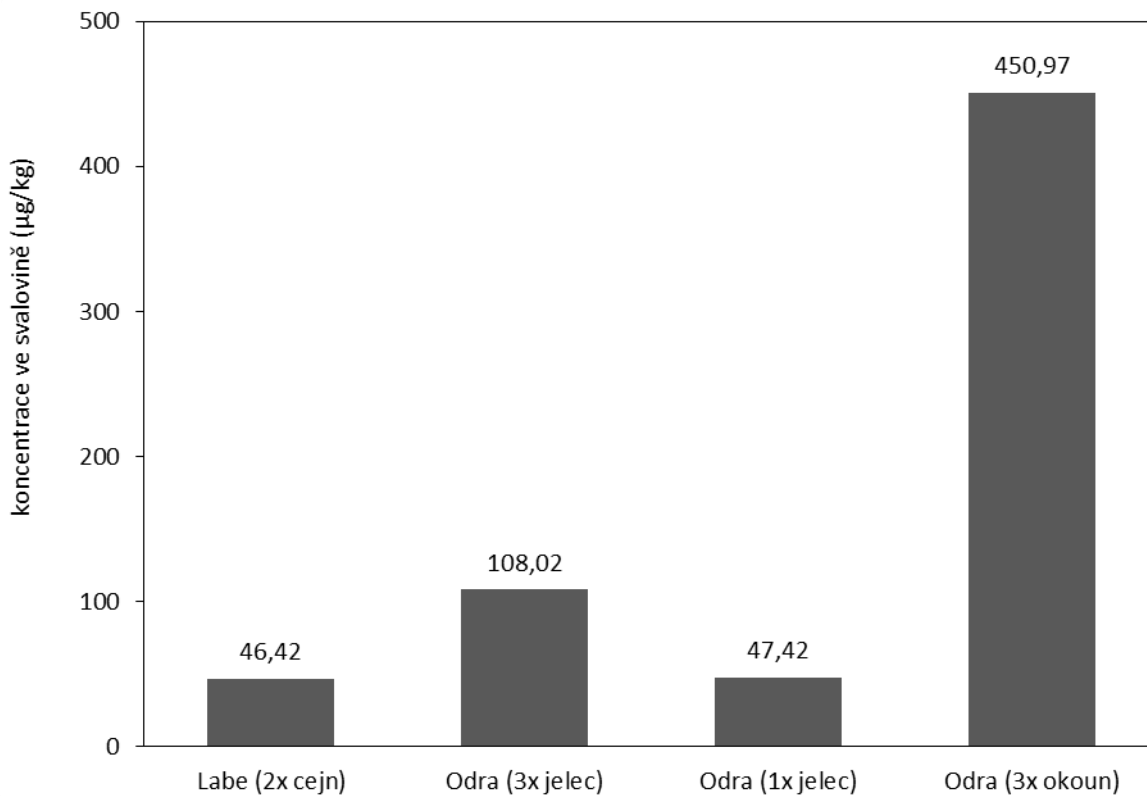
**Graf 9:** Procentuální zastoupení kongenerů DL-PCB ve svalovině ryb.



**Graf 10:** Procentuální zastoupení kongenerů dioxinů ve svalovině ryb.



**Graf 11:** Množství PAH ve vzorcích ryb. Popisky v grafu udávají sumu koncentrací PAH ve svalovině [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].



**Graf 12:** Procentuální zastoupení homologů PAH ve svalovině ryb.

