



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Fakulta potravinářské a biochemické technologie

Ústav chemie a analýzy potravin

VÝSKYT PERFLUOROVANÝCH A BROMOVANÝCH SLOUČENIN VE VZORCÍCH RYB A SEDIMENTŮ Z VYBRANÝCH LOKALIT ČESKÉ REPUBLIKY

Projekt Voda Živá, závěrečná zpráva

Červen 2011

OBSAH

OBSAH	2
1 PŘEDSTAVENÍ SLEDOVANÝCH SKUPIN ORGANICKÝCH POLUTANTŮ	4
1.1 Perfluorované sloučeniny (PFC)	4
1.1.1 Vlastnosti	5
1.1.2 Použití	5
1.1.3 Hlavní producenti	5
1.1.4 Legislativní opatření	5
1.1.5 Zdroje a výskyt	6
1.1.6 Toxikologie	6
1.2 Bromované retardátory hoření (BFR)	6
1.2.1 Polybromované difenylethery (PBDE)	6
1.2.1.1 Použití a legislativní opatření	7
1.2.1.2 Zdroje a výskyt	8
1.2.1.3 Cesty expozice a toxikologie	8
1.2.2 Hexabromcyklododekan (HBCD)	8
1.2.3 Tetrabrombisfenol A (TBBPA)	9
2 PŮVOD VZORKŮ A PŘEHLED SLEDOVANÝCH LOKALIT	10
2.1 Původ vzorků	10
2.2 Princip metody pro stanovení	11
2.2.1 PFC	11
2.2.2 BFR	13
3 VÝSKYT ORGANOHALOGENOVANÝCH POLUTANTŮ V RYBÁCH	14
3.1 PFC	14
3.1.1 Řeka Lužická Nisa	17
3.1.2 Řeka Bílina	18
3.1.3 Výskyt PFC v cejnu velkém v různých v lokalitách	19
3.1.4 Výskyt PFC v cejnu velkém z lokality Vltava Praha – Holešovice	22
3.1.5 Porovnání hladin PFC stanovených v rybí svalovině s jinými studii	23
3.2 BFR	23
3.2.1 Řeka Labe	26
3.2.2 Řeka Lužická Nisa a Bílina	28
3.2.3 Výskyt BFR v cejnu velkém v různých lokalitách	30
3.2.4 Porovnání variability nálezů BFR v cejnu velkém ze stejné lokality	31
3.2.5 Závislost mezi obsahem BDE 47 a sumou všech kongenerů PBDE	32
3.2.6 Porovnání hladin BFR stanovených v rybí svalovině s jinými studii	33
4 VÝSKYT ORGANOHALOGENOVANÝCH KONTAMINANTŮ V SEDIMENTECH	34
4.1 PFC	34
4.1.1 Lampertice – sedimentační nádrž	37

4.1.2 Řeka Bílina	37
4.1.3 Řeka Labe	38
4.1.4 Porovnání hladin PFC stanovených v sedimentu s jinými studii	39
4.2 BFR	40
4.2.1 Řeka Labe	42
4.2.2 Lužická Nisa a Lampertice	43
4.2.3 Porovnání hladin BFR stanovených v sedimentech s jinými studii.....	45
5 ZÁVĚR	46
5.1 PFC	46
5.2 BFR	46
6 POUŽITÁ LITERATURA.....	48

Projekt Voda živá byl podpořen z prostředků Státního fondu životního prostředí částkou 1 998 800,- Kč. Dále jej podpořily také mezinárodní síť IPEN a nadace Global Greengrants Fund. Cílem projektu je ukázat veřejnosti, především pak žákům a studentům, pedagogickým pracovníkům, zástupcům průmyslu a novinářům, vztah mezi chemickými látkami používanými v domácnostech a v průmyslu, zátěží povrchových vod a jejich potenciálem se se znečištěním vyrovnat.



STÁTNÍ FOND
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
ČESKÉ REPUBLIKY

Ministerstvo životního prostředí
České republiky



PŘEDSTAVENÍ SLEDOVANÝCH SKUPIN ORGANICKÝCH POLUTANTŮ

1.1 Perfluorované sloučeniny (PFC)

Skupina PFC představuje okolo 1000 různých látek s odlišnou chemickou strukturou a vlastnostmi určujícími jejich cestu a osud v biosféře. Jsou rozděleny do několika kategorií. Mezi nejvýznamnější patří perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (PFCA), perfluoroalkylsulfonáty (PFAS), perfluorooctansulfonamidy (FOSA), perfluorooctansulfoamidoethanoly (FOSE), perfluoroalkylfosfonové kyseliny (PFAPA) a fluorované telomerní alkoholy (FTOH). V komerčních produktech obvykle kolísá délka alkylovaného perfluorovaného řetězce od 4 do 20 atomů uhlíku. Většina dostupných dat se však týká sloučenin s osmi atomy uhlíku. Přehled zástupců skupin PFC spolu s jejich strukturálními vzorci jsou znázorněny tab. I. (ref. ^{1,2})

Tabulka I Strukturální vzorce hlavních zástupců skupin PFC

Zkratka	Název	Strukturální vzorec
PFCA	Perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (Perfluoroalkylcarboxylic acids)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
PFAS	Perfluoroalkylsulfonáty (Perfluoroalkylsulfonates)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}^-$
FOSA	Perfluorooctansulfonamidy (Perfluorooctanesulfonamides)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{matrix}$
FOSE	Perfluorooctansulfoamidoethanoly (Perfluorooctanesulfonamidoethanol)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix}$
PFAPA	Perfluoroalkylfosfonové kyseliny (Perfluoroalkylphosphonic acid)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OH}$ OH

1.1.1 Vlastnosti

PFC mají jedinečné fyzikálně-chemické vlastnosti, které je činí cennými při použití v různých odvětvích. Vazba uhlík-fluor je nejsilnější kovalentní vazbou, proto jsou chemicky rezistentní ke kyselinám, zásadám, oxidačním a redukčním činidlům, jsou tepelně stabilní, v běžných podmínkách nepodléhá perfluorovaný řetězec fotolýze, hydrolýze ani biodegradaci. Jsou amfifilní, ve své molekule obsahují jak hydrofilní tak hydrofobní část, odpuzují tedy vodu (hydrofobicita) i olej (oleofobicita).^{1,2,3}

1.1.2 Použití

Díky těmto vlastnostem našly 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 a hydraulických tekutin, při výrobě pokovovaných předmětů, polovodičů, elektronického a fotografického zařízení, lubrikantů, kosmetiky. PFOA se používá jako emulgátor při výrobě různých fluoropolymerů např. polytetrafluorethylenu (PTFE) známého jako Teflon a fluoroethylenpropylenu (FEP). PFNA je také používána na výrobu fluoropolymerů hlavně polyvinylidenfluoridu (PVDF). PVDF má velmi dobrou chemickou odolnost a ve srovnání s PTFE je podstatně tvrdší a tužší. Je vhodný speciálně pro antikorozi ochranu v chemickém průmyslu. Další možnosti použití jsou díky jeho zdravotní nezávadnosti ve farmaceutickém průmyslu.^{1,4,5}

1.1.3 Hlavní producenti

Hlavním světovým producentem PFOS a příbuzných sloučenin byla před rokem 2000 americká společnost 3M (13 670 metrických tun v letech 1985 až 2002). Vysoké koncentrace těchto látek byly nalezeny v životním prostředí a to i ve vzdálených oblastech jako Arktida, na základě toho společnost 3M dobrovolně zastavila jejich produkci. Na konci roku 2006, se hlavní producent PFOA, firma DuPont rozhodla snížit výrobu o 95 %. V současnosti je výroba lokalizována jak v Evropě, tak Asii (Japonsko) a Latinské Americe (Brazílie). Vyrábí se přibližně 12 000 tun/rok a hlavní použití připadá na fotografický průmysl, fotolitografii, hydraulické kapaliny a pokovovací techniky.^{6,7,8}

1.1.4 Legislativní opatření

V současné době je použití PFOS v Evropské unii omezeno směrnicí [2006/122/ES - o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků (perfluoroktansulfonáty)]. V květnu 2009 bylo v Ženevě na 4. konferenci smluvních stran Stockholmské úmluvy perzistentních organických polutantů (POPs-Persistent Organic Pollutants) rozhodnuto o zařazení PFOS na seznam zakázaných látek, i když s řadou výjimek. 17. března 2010 vydal Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) doporučení o monitorování přítomnosti PFC v potravinách (požadavky na LOQ 1 µg/kg). Pro přesný odhad expozice lidí těmito látkami by

všechny členské státy měly v průběhu let 2010 – 2011 sledovat přítomnost PFC v široké škále potravin odrážející zvyky konzumentů, zahrnující potraviny živočišného i rostlinného původu.^{9,10}

1.1.5 Zdroje a výskyt

Do životního prostředí pronikají PFC z míst jejich průmyslové výroby, v průběhu používání výrobků a ze skládek odpadů. Mohou se adsorbovat na abiotické matrice jako sedimenty, odpadní kaly, zemědělské půdy. Některé z těchto sloučenin mají potenciál k bioakumulaci, zejména PFOS, a jsou toxické. PFC se na rozdíl od ostatních halogenovaných kontaminantů neakumulují v tuku, ale váží se na proteinovou složku tkání, např. na krevní proteiny a akumulují se v játrech, ledvinách a močovém měchýři. Jejich přítomnost byla zjištěna u řady živočichů od ryb, přes obojživelníky, ptáky a savce až po člověka po celém světě.^{11,12}

1.1.6 Toxikologie

PFC mohou do organismu pronikat orální cestou, inhalací a v malé míře také dermální cestou. Přestože jsou perfluorované látky z organismu člověka postupně vylučovány, vzhledem k stále probíhající expozici neexistuje prakticky žádná pravděpodobnost, že by byly z lidského organismu během života zcela eliminovány. Odhaduje se, že polovinu přijatého množství PFOS lidské tělo vyloučí přibližně za 9 let, PFOA za 1–3 roky. Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) stanovil tolerovatelný denní příjem (TDI) na 0,15 µg/kg/den pro PFOS a 1,5 µg/kg/den pro PFOA.^{13,14,15,16}

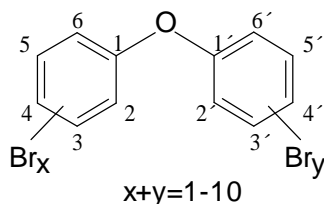
1.2 Bromované retardátory hoření (BFR)

Retardátory (zpomalovače) hoření (FR – Flame Retardants) jsou chemické sloučeniny, které jsou přidávány do mnoha průmyslových výrobků za účelem snížení ztrát na majetku a lidských životech, které jsou každoročně způsobeny ničivými požáry. Základní mechanismus účinku FR je založen na skutečnosti, že při nadměrném zahřátí dochází k jejich rozkladu dříve než u vlastní polymerní matrice, do které jsou inkorporovány.

V dnešní době existuje přes 175 různých FR, které se dělí podle chemické struktury do několika skupin. Sledované analyty patří do skupiny bromovaných retardátorů hoření (BFR – Brominated Flame Retardants).¹⁷

1.2.1 Polybromované difenylethery (PBDE)

PBDE jsou látky aromatického charakteru strukturně podobné polychlorovaným bifenylym (PCB). Jedná se o skupinu 209 chemických látek příbuzných vlastností. Mezi nejvýznamnější technické směsi patří PentaBDE, OktaBDE a DekabDE, které jsou označovány podle nejhojněji zastoupených kongenerů.



Tabulka II Složení a použití komerčních směsí PBDE

PBDE		Složení	Použití
Povolené směsi PBDE	Komerční směs DekabDE	stopové množství oktaBDE < 3 % nonaBDE > 97 % dekaBDE (209)	Vysoce odolné polystyrenové plasty (HIPS): kryty pro TV, PC, mobilní telefony; různé plasty: polykarbonáty, polyesterové pryskyřice, polyamidy, polyvinylchlorid, polypropyleny, tereftaláty a guma
	Komerční směs PentaBDE	< 0.2 % triBDE (17, 28) 24-30 % tetraBDE (47, 66, 77) 50-60 % pentaBDE (85, 99, 100) 4-8 % hexaBDE (138, 153, 154)	Polyuretanové pěny: matrace, čalouněná sedadla a jiný polstrovaný nábytek, koberce, imitace dřeva, barvy, zvukoizolační materiál, malé elektronické části, plátěné potahy, epoxy pryskyřice apod.
Zakázané směsi PBDE	Komerční směs OktaBDE	10-12 % hexaBDE (138, 153, 154) 44 % heptaBDE (183) 35-37 % oktaBDE (203) 10-11 % nonaBDE < 1 % dekaBDE (209)	Akrylonitril-butadien-styrenové plasty (ABS): kryty pro faxy, počítače a jinou elektroniku, telefony, kryty kuchyňských zařízení, audio/video zařízení apod.

1.2.1.1 Použití a legislativní opatření

Používání komerčních PentaBDE a OktaBDE je od roku 2004 v Evropské unii zakázáno. Aplikace komerční směsi DekabDE v Evropě je od roku 2008 zakázána jen v plastech elektrických a elektronických zařízení (E&E – Electric and Electronic Equipment). Ve Švédsku je tento zákon rozšířen o zákaz použití DekabDE v textilích, nábytku a některých elektrických kabelech a v Norsku je navíc zákaz rozšířen také na izolační materiály.¹⁸ PentaBDE se primárně používala v E&E, byla přidávána do polyuretanových pěn, polyesterů, fenolických a epoxy pryskyřic nebo jako ochranná vrstva v textilích. Naopak komerční směs OktaBDE nenalezla příliš široké průmyslové využití s výjimkou aplikace ve vybraných polymerech (akrylonitrilbutadienstyrenové plasty).^{19,20} Stejně jako v případě PFOS v květnu 2009 bylo v Ženevě na 4. konferenci smluvních stran Stockholmské úmluvy rozhodnuto o zařazení PentaBDE a OktaBDE na černou listinu úmluvy o perzistentních organických látkách, která právně zavazuje signatářské země omezit u vybraných látek výrobu, jejich používání a vypouštění do životního prostředí. Nicméně jejich zařazení doprovodila řada výjimek vztahujících se například na recyklaci materiálů s obsahem těchto látek. I přes řadu regulačních opatření mnoho produktů vyrobených s přídavkem PentaBDE a OktaBDE je stále používáno.

1.2.1.2 Zdroje a výskyt

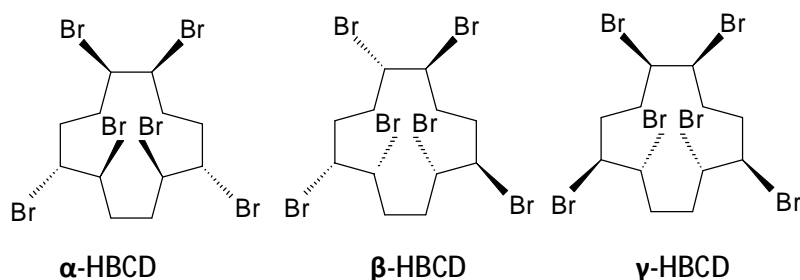
Důsledkem masivního používání PBDE je kontaminace prakticky všech biotických i abiotických složek životního prostředí. Jejich přítomnost byla zjištěna ve vzduchu, prachu, říčních i mořských sedimentech, půdě, odpadních kalech, v tělech mořských i sladkovodních živočichů a dokonce i ve vzorcích lidských tkání a tekutin. Zdrojem těchto látek může být uvolňování z produktů ošetřených retardátory, dále průmyslové odpadní vody z továren, které PBDE vyrábí, nebo je zpracovávají do konečných spotřebitelských výrobků. K dalšímu uvolňování může docházet ze skládek, při recyklaci či během nedokonalého spalování odpadu nebo náhodných požárů, při kterých mohou vznikat i velmi nebezpečné a vysoce toxické polybromované dibenzodioxiny (PBDD) a polybromované dibenzofurany (PBDF).¹⁷

1.2.1.3 Cesty expozice a toxikologie

Mezi nejpravděpodobnější cesty expozice patří inhalace částic se sorbovanými PBDE, dermální kontakt s ošetřenými materiály a konzumace kontaminovaných potravin (hlavní zdroj jsou tučné ryby). Mezi negativní účinky PBDE patří ovlivnění imunitní reakce organismu, reprodukčního cyklu a působení na vývoj další generace. Navíc tyto látky patří do skupiny tzv. látek narušujících endokrinní systém, které negativně ovlivňují hormonální rovnováhu organismu, a zkoumají se i jako potenciálních neurotoxiny a karcinogeny.²¹

1.2.2 Hexabromcyklododekan (HBCD)

HBCD se řadí do skupiny aditivních retardátorů hoření, tzn., že není pevně vázán v matici, je rozptýlen v celém jejím objemu, aniž by v ní byl chemicky vázán nebo s ní reagoval, což může vést k jeho snadnému uvolňování do životního prostředí. V komerčně vyráběných směsích se vyskytuje ve třech diastereomerech: alfa, beta a gama.



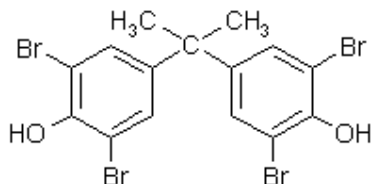
HBCD našel hlavní uplatnění ve stavebnictví, kde se používá do polystyrenových izolačních pěn, které jsou součástí tepelných izolací. Konečné produkty, kde se HBCD vyskytuje, zahrnují například čalouněný nábytek, různé textilní materiály, automobilové sedačky a potahy a mnoho druhů stavebních materiálů.²²

Stejně jako již dříve diskutovaná skupina PBDE, i HBCD patří do skupiny environmentálních kontaminantů. V současné době existuje řada informací týkající se výskytu a chování HBCD v biotické sféře životního prostředí. Výsledky indikují vysoký akumulací potenciál této látky v potravním řetězci.

Do lidského organismu se HBCD dostává především prachem a potravou. Řada studií prokázala možnou absorpci HBCD z potravy (hlavní zdroj jsou ryby) v trávicím systému a jeho následnou distribuci do celého organismu, přičemž největší koncentrace jsou nalézány v tukové tkáni. Avšak neexistují žádné podrobnosti o jeho působení v lidském organismu.

1.2.3 Tetrabrombisfenol A (TBBPA)

Další látkou skupiny bromovaných retardátorů hoření je TBBPA. Může být používán jako reaktivní nebo aditivní. Primárně je aplikován jako reaktivní přísada, tzn., že se nevyskytuje jako volná látka, ale je chemicky vázán v polymerní kostře ošetřené matrice. Nejčastěji se v této podobě používá při výrobě epoxydových a polykarbonátových pryskyřic, které jsou součástí desek s plošnými spoji používaných v počítačích a řadě jiných elektronických zařízení. V menší míře může být aplikován jako aditivní retardátor hoření do akrylo-butadienových plastů, ze kterých se vyrábí řada spotřební a kancelářské techniky (TV, PC, faxy apod.)²³



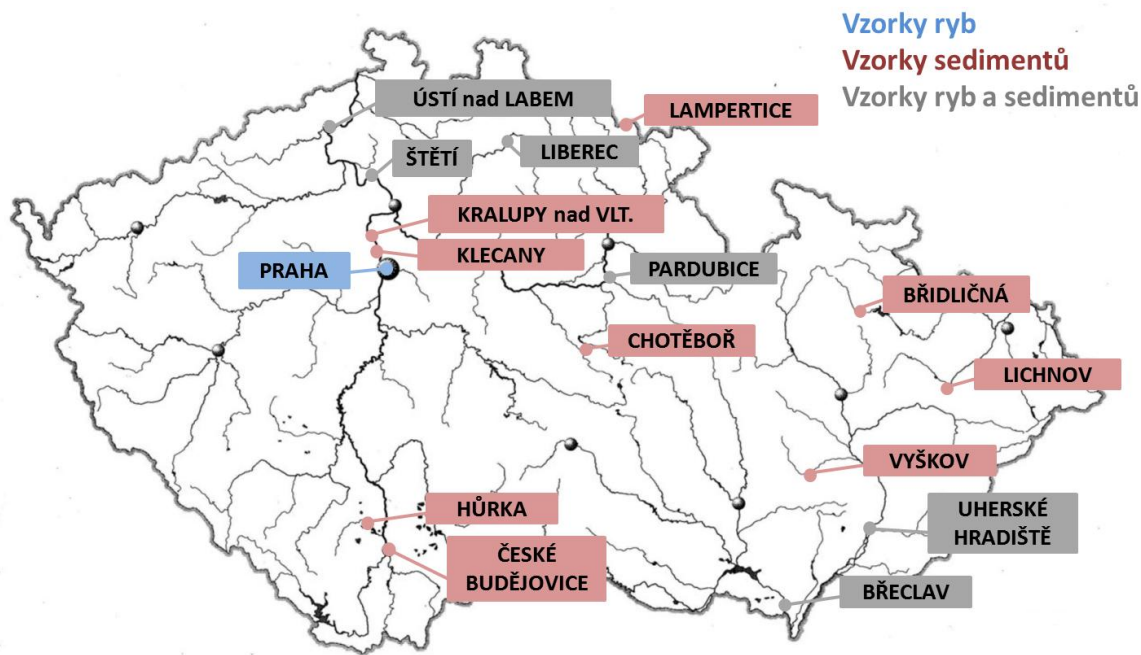
V případě, že dojde k uvolnění TBBPA z ošetřených výrobků, má díky svým vlastnostem tendenci k rozsáhlému přechodu do sedimentů a může se vázat na organické látky v půdě. V posledních letech byl TBBPA detekován v půdě, sedimentech a odpadních kalcích v řadě zemí po celém světě. Nejvyšší koncentrace jsou nacházeny ve vzorcích v blízkosti továren na výrobu a zpracování TBBPA.

Současné vědecké studie (EU, WHO) zatím neprokázaly zdravotní riziko pro člověka.²⁴ TBBPA je částečně strukturně podobný thyroïdnímu hormonu thyroxinu. Díky této skutečnosti může konkurovat thyroxinu ve vazbě na jeho bílkovinný přenašeč transthyretin a tak narušovat hormonální rovnováhu v exponovaném organismu.²⁵

2 PŮVOD VZORKŮ A PŘEHLED SLEDOVANÝCH LOKALIT

2.1 Původ vzorků

Vzorky ryb a sedimentů pochází z různých lokalit na vybraných tocích českých a moravských řek. Ryby byly odchycené v období srpen – říjen 2010 a vzorky sedimentů odebírány v období červen – listopad 2010. Obr. 1 ukazuje, které lokality byly společné pro odběr vzorků ryb i sedimentů.



Obrázek 1 Lokality odběru vzorků ryb a sedimentů

V rámci této studie byly odloveny různé druhy ryb ve vybraných lokalitách na řece Vltavě, Labi, Lužické Nise, Moravě, Dyji a v Pohránovském rybníku. Dále byla vzorkována lokalita na řece Bílina, kde byla již v předchozích letech zjištěna vyšší hladina PFOS.

Celkově bylo analyzováno 72 kusů ryb různých druhů (tab. III). Největší podíl tvořil cejn velký. Svalovina stejných druhů ryb byla v dané lokalitě homogenizována dohromady do tzv. směsného vzorku (pool), který byl dále zpracován. V některých lokalitách byly jednotlivé kusy ryb analyzovány jednotlivě za účelem posouzení variability hladin PFC a BFR v dané lokalitě (kap. 3.1.4 resp. kap. 3.2.4).

Na výskyt sledovaných látek bylo celkem analyzováno 32 vzorků sedimentů odebraných v různých oblastech řek Vltava, Labe, Bílina, Lužická Nisa, Haná, Dyje, Morava. Dále byly vzorky odebrány z potoků Přemyslského, Lampertického, Kamenného, Lichnovského a Polička. Mezi další vzorkované lokality patřila v jižních Čechách pramenná oblast potoka Strouha identifikovaná při odběrech jako Hůrka (podle místního názvu v mapě) a potok Polička v oblasti Nízkého Jeseníku.

Tabulka III Přehled vzorků ryb

Druh	n	Prům. věk (rok)	Prům. obsah tuku (%)
Cejn velký (<i>Abramis brama</i>)	39	6	2,3
Jelec tloušť (<i>Leuciscus cephalus</i>)	8	7	4
Plotice obecná (<i>Rutilus rutilus</i>)	8	4	3,5
Kapr obecný (<i>Cyprinus carpio</i>)	5	2	0,7
Okoun říční (<i>Perca fluviatilis</i>)	4	2	6
Lipan podhorní (<i>Thymallus thymallus</i>)	3	4	3,8
Pstruh duhový (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	2	2	3,3
Hrouzek obecný (<i>Gobio Gobio</i>)	1	3	5,7
Karas obecný (<i>Carassius carassius</i>)	1	5	1,6
Perlín ostrobřichý (<i>Scardinius erythrophthalmus</i>)	1	7	4,2
Celkem	72		

2.2 Princip metody pro stanovení

2.2.1 PFC

Analyty byly ze vzorků rybí svaloviny extrahovány do organického rozpouštědla (metanol). Takto získané extrakty byly přečištěny pomocí přídavku aktivního uhlí. Identifikace a kvantifikace PFC byla provedena pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UPLC-MS/MS). Přehled sledovaných analytů a jejich limity kvantifikace (LOQ) jsou uvedeny v tab. IV.

Tabulka IV LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny, $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny) pro PFC

Analyt				LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
				Ryba	Sediment
PFCA	C4	PFBA	Kyselina perfluorobutanová	0,30	0,30
	C5	PFPeA	Kyselina perfluoropentanová	0,30	0,30
	C6	PFHxA	Kyselina perfluorohexanová	0,15	0,15
	C7	PFHpA	Kyselina perfluoroheptanová	0,15	0,15
	C8	PFOA	Kyselina perfluoroktanová	0,08	0,30
	C9	PFNA	Kyselina perfluorononanová	0,08	0,30
	C10	PFDA	Kyselina perfluorodekanová	0,03	0,15
	C11	PFUdA	Kyselina perfluoroundekanová	0,03	0,30
	C12	PFDoA	Kyselina perfluorododekanová	0,03	0,30
	C13	PFTTrDA	Kyselina perfluorotridekanová	0,08	0,30
	C14	PFTeDA	Kyselina perfluorotetradekanová	0,08	0,30
	C16	PFHxDA	Kyselina perfluorohexadekanová	0,15	0,15
	C18	PFODA	Kyselina perfluorooktadekanová	0,15	0,15
	PFSA	C4	PFBS	Perfluorobutansulfonová kyselina	0,08
C6		PFHxS	Perfluorohexansulfonová kyselina	0,08	0,08
C8		PFOS	Perfluoroktansulfonová kyselina	0,08	0,15
C10		PFDS	Perfluorodekansulfonová kyselina	0,15	0,15
PFAPA	C6	PFHxPA	Kyselina perfluorohexylfosfonová	0,30	0,3
	C8	PFOPA	Kyselina perfluorooktylfosfonová	0,30	0,30
	C10	PFDPA	Kyselina perfluorodecylfosfonová	0,30	0,30
FOSA, FOSE	C8	FOSA	Perfluoroktansulfonamid	0,03	0,03
	C8	N-MeFOSA	N-methylperfluoro-1-oktansulfonamid	0,15	0,15
	C8	N-EtFOSA	N-ethylperfluoro-1-oktansulfonamid	0,15	0,15
	C8	N-MeFOSE	2-(N-methylperfluoro-1-oktansulfonamid)-ethanol	0,15	0,15
	C8	N-EtFOSE	2-(N-ethylperfluoro-1-oktansulfonamid)-ethanol	0,30	0,30

2.2.2 BFR

Pro stanovení TBBPA a jednotlivých izomerů HBCD byl použit postup využívající ultra-účinnou kapalinovou chromatografii ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UPLC-MS/MS) a pro stanovení kongenerů PBDE byl aplikován postup zahrnující plynovou chromatografii s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS). Kvantifikační limity (LOQ) jsou uvedeny v tab. V.

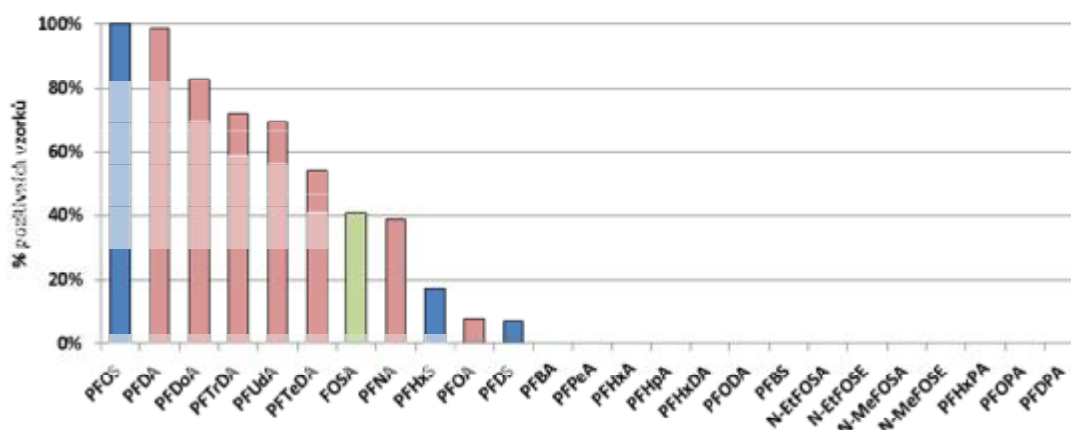
Tabulka V LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny, $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny) pro BFR

Chyba! Chybné propojení.

3 VÝSKYT ORGANOHALOGENOVANÝCH POLUTANTŮ V RYBÁCH

3.1 PFC

Z celkového počtu 25 sledovaných analytů nebylo detekováno v žádném vzorku 14 analytů (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFHxDA, PFODA, PFBS, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSE a N-EtFOSE, PFHxPA, PFOPA, PFDPA). Přítomnost analytu PFOS byla prokázána u 100 % vyšetřených vzorků a analytu PFNA u 99 %, který se nenašel pouze ve vzorku lipana podhorního z řeky Nisy v Liberci. Ve více než 50 % vzorků byly detekovány perfluorokarboxylové kyseliny s delším řetězcem C11–C14, tj. PFUdA, PFDoA, PFTrDA, a PFTeDA. Analyt FOSA byl prokázán u 40 % testovaných vzorků ryb. Z grafu je také vidět, že donedávna jedna z nejsledovanějších látek, PFOA ze skupiny PFC se oproti ostatním PFCA vyskytuje v minoritním množství (obr. 2).



Obrázek 2 Počet pozitivních vzorků ryb pro PFC (%), n=72

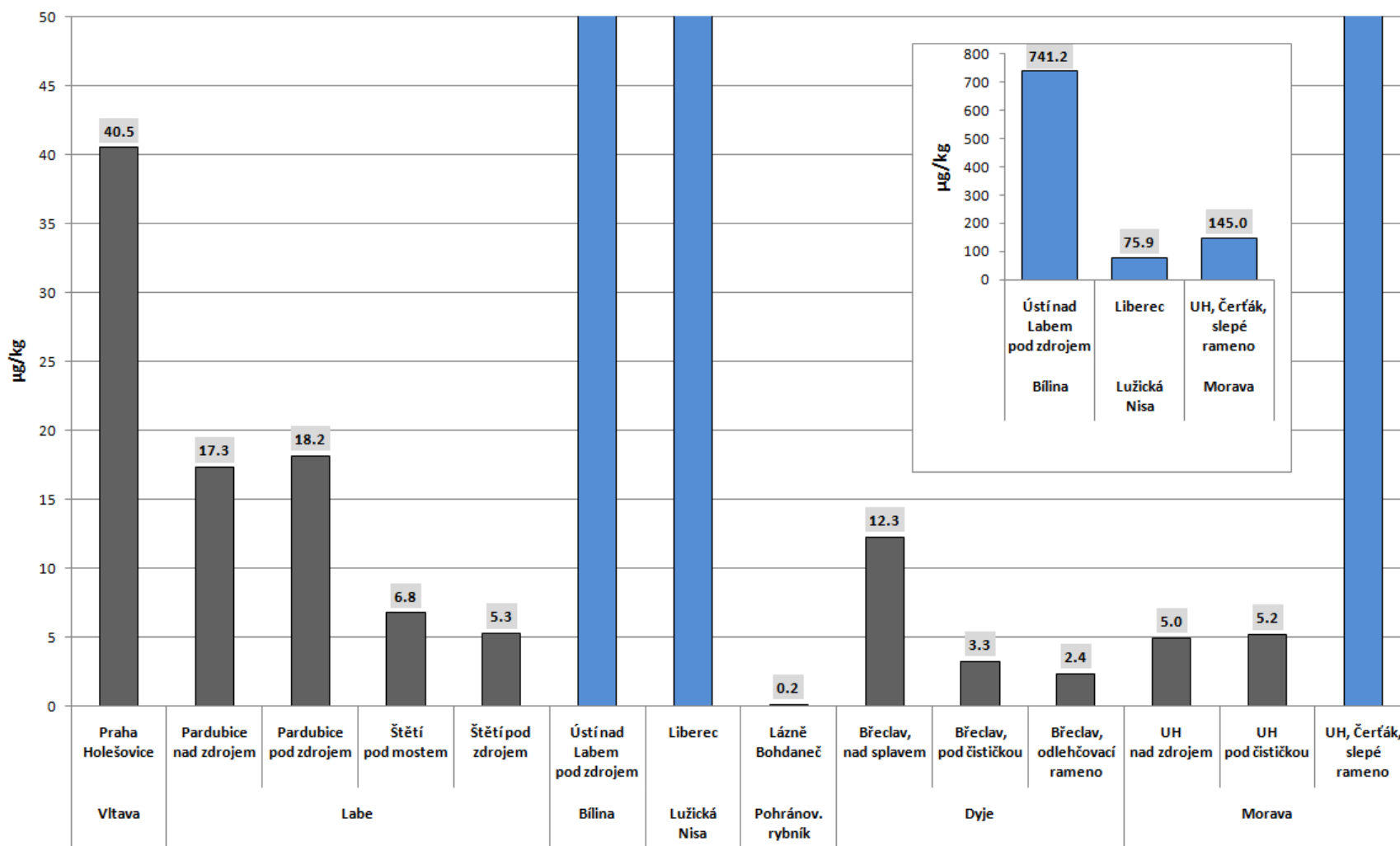
Nejvyšší hladiny sledovaných PFC byly detekovány ve vzorcích ryb odlovených v řece Bílině v Ústí nad Labem (pod zdrojem). Vysoké koncentrace PFC byly také nalezeny u ryb z lokality řeky Moravy v Uherském Hradišti (Čerták – slepé rameno), Lužické Nisy v Liberci nebo ve Vltavě Praze-Holešovicích. Některé lokality jsou dále podrobněji diskutovány. Naopak nízké hladiny PFC byly stanoveny ve vzorcích ryb odchycených v řece Dyji v Břeclavi, Labi ve Štětí, Moravy v Uherském Hradišti a v Pohránovském rybníku.

V povodí řeky Moravy byly odebrány vzorky ve třech různých lokalitách v Uherském Hradišti. Koncentrace nalezené v oblasti, Čerták–slepé rameno' významně převyšují další dvě místa odběru. Vzhledem k tomu, že PFC se v ČR nevyráběly, nevyrábějí a ani není přesně známo jejich použití na našem území, nelze zatím přesně určit místo původu / úniku těchto látek. Toto místo se však nachází v blízkosti průmyslových provozů, což může být důvodem vysoké kontaminace v této lokalitě.

Na obr. 3 jsou porovnány jednotlivé lokality podle sumy PFC detekovaných ve vzorcích ryb. PFOS se vyskytoval na výrazně vyšších hladinách (0,1–615,8 µg/kg svaloviny)

v porovnání s dalšími sledovanými polutanty PFCA (0,1–173,1 µg/kg svaloviny), FOSA (0,1–27,9 µg/kg svaloviny).

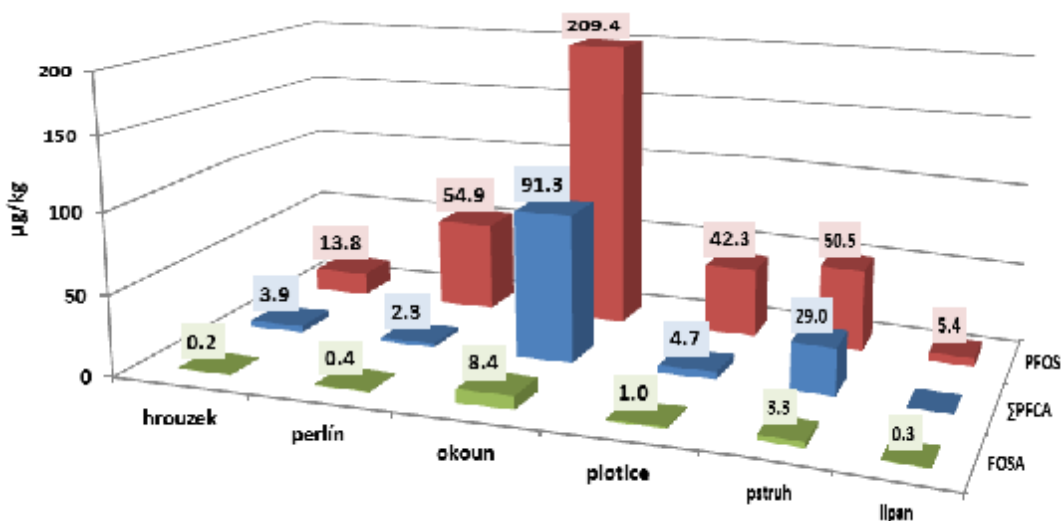
Vysoké nálezy analytu PFOS a nepřítomnost N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSE a N-EtFOSE ve vzorcích ryb mohou být způsobené tím, že sloučeniny obsahující funkční skupiny jako např. sulfoamidy, alkoholy, apod. na polárním konci molekuly jsou snadno transformovány v životním prostředí a/nebo organismu a mohou být postupně degradovány na konečné stabilní produkty zejména PFOS a PFOA, které se za normálních okolností dále nerozkládají.^{13,26}



Obrázek 3 Celkové kontaminace rybí svaloviny ve sledovaných lokalitách, vyjádřené jako průměrná hodnota ΣPFC v pozitivních vzorcích (μg/kg svaloviny)

3.1.1 Řeka Lužická Nisa

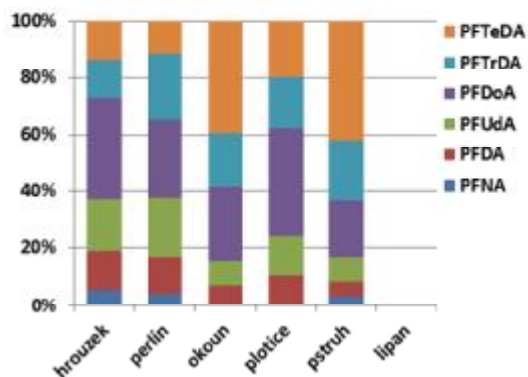
V povodí řeky Nisy byly testovány pouze vzorky ryb z oblasti Liberce, odchycené v městské části Rochlice a pod krajským úřadem. Hladiny jednotlivých PFC pohybovaly v rozmezí 0,2–209,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny (obr. 4). Jediným pozitivně detekovaným zástupcem PFAS v této lokalitě byl PFOS. Analyt PFOA nebyl potvrzen v žádném z těchto vzorků. U vzorku lipana podhorního se nepodařilo zjistit přítomnost žádné PFCA. Hladiny sledovaných látek u testovaných ryb z této oblasti jsou velice rozdílné. Z porovnání nálezů ΣPFCA , PFOS a FOSA ve výše uvedené lokalitě mezi jednotlivými druhy ryb vyplývá, že nejvyšší koncentrace ΣPFCA (91,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny), ΣPFAS (209,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny) i FOSA (8,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny) byly detekovány u okouna říčního.



Obrázek 4 Hladiny vybraných PFC v různých druzích ryb Lužické Nisy ($\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny)

Při porovnání profilů PFCA u vzorků z jedné lokality byl již dříve pozorován trend, kdy relativní zastoupení jednotlivých PFCA, bez ohledu na výšku hladiny kontaminace, bylo přibližně shodné. Při bližším zaměření na zastoupení PFCA ve výše uvedené lokalitě zjistíme, že jejich profil v jednotlivých druzích ryb je spíše variabilní, což dokumentuje obr. 5. Analyt PFDoA převažuje u hrouzka obecného, perlína ostrobříčného a plotice obecné, na rozdíl od okouna říčního a pstruha

duhového, kde je nejvíce zastoupen analyt PFTeDA.

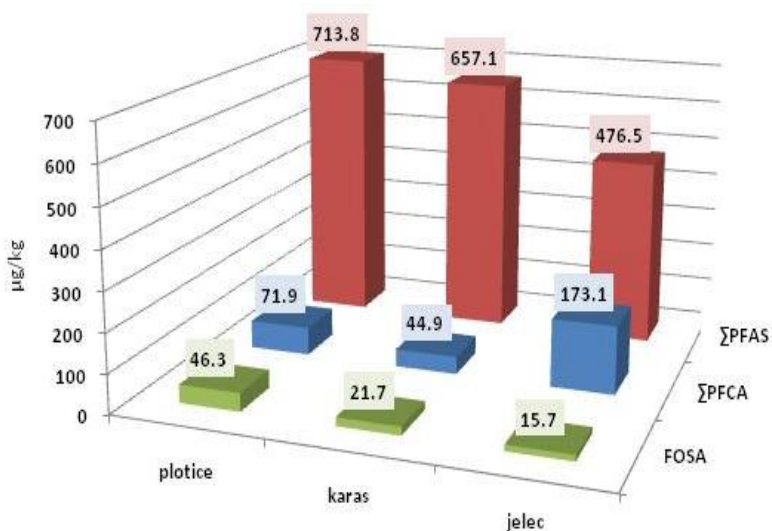


Obrázek 5 Profil PFCA v různých druzích ryb Lužické Nisy

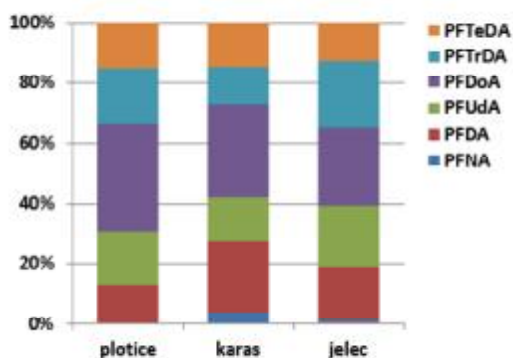
3.1.2 Řeka Bílina

V povodí řeky Bíliny byly testovány pouze 3 vzorky ryb (plotice obecná, karas obecný, jelec tloušť) z oblasti Ústí nad Labem pod potenciálním zdrojem kontaminace. Tato oblast je nejkontaminovanější ze všech námi sledovaných lokalit, což by mohlo být způsobeno právě blízkostí chemické továrny. Hladiny jednotlivých PFC se pohybovaly v rozmezí 0,8–713,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny. Analyt PFOA nebyl v těchto vzorcích opět potvrzen. Z porovnání nálezů ΣPFAS , ΣPFCA a FOSA ve výše uvedené lokalitě mezi jednotlivými druhy ryb vyplývá, že nejvyšší koncentrace ΣPFAS (713,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny) a FOSA (46,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny) byla detekována v plotici obecné, naopak ΣPFCA (173,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny) v jelci tloušti (obr. 6).

V roce 2008 bylo v povodí řeky Bíliny z lokality Trmice odloveno a testováno 5 kusů cejna velkého na výskyt tří kontaminantů – PFOS, PFOA a FOSA. Ve srovnání se současnou studií byly PFC detekovány pouze v jednom z testovaných vzorů ryb. Analyt PFOA, nebyl nalezen v žádném vzorku, hladina analytu FOSA byla 3,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny a hodnota koncentrace analytu PFOS byla 34,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny, tedy mnohonásobně nižší, než hladiny PFOS v současné studii. V této lokalitě byla v roce 2010 provedena další studie tentokrát na výskyt 25 různých PFC. Pro stanovení těchto látek byly odchyceny dva kusy plotice obecné, jelec tloušť, karas obecný a ostroretka stěhovavá. PFC byly detekovány ve všech zmíněných vzorcích ryb. Hladiny ΣPFCA se pohybovaly na hladinách 3,5-4,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny, hladiny FOSA v koncentračním rozmezí 1,7-7,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny a analyt PFOS byl nalezen v koncentracích 38,3-79,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny, tedy opět ve výrazně nižších koncentracích než v současné studii.



Obrázek 6 Hladiny vybraných PFC v různých druzích ryb Bíliny



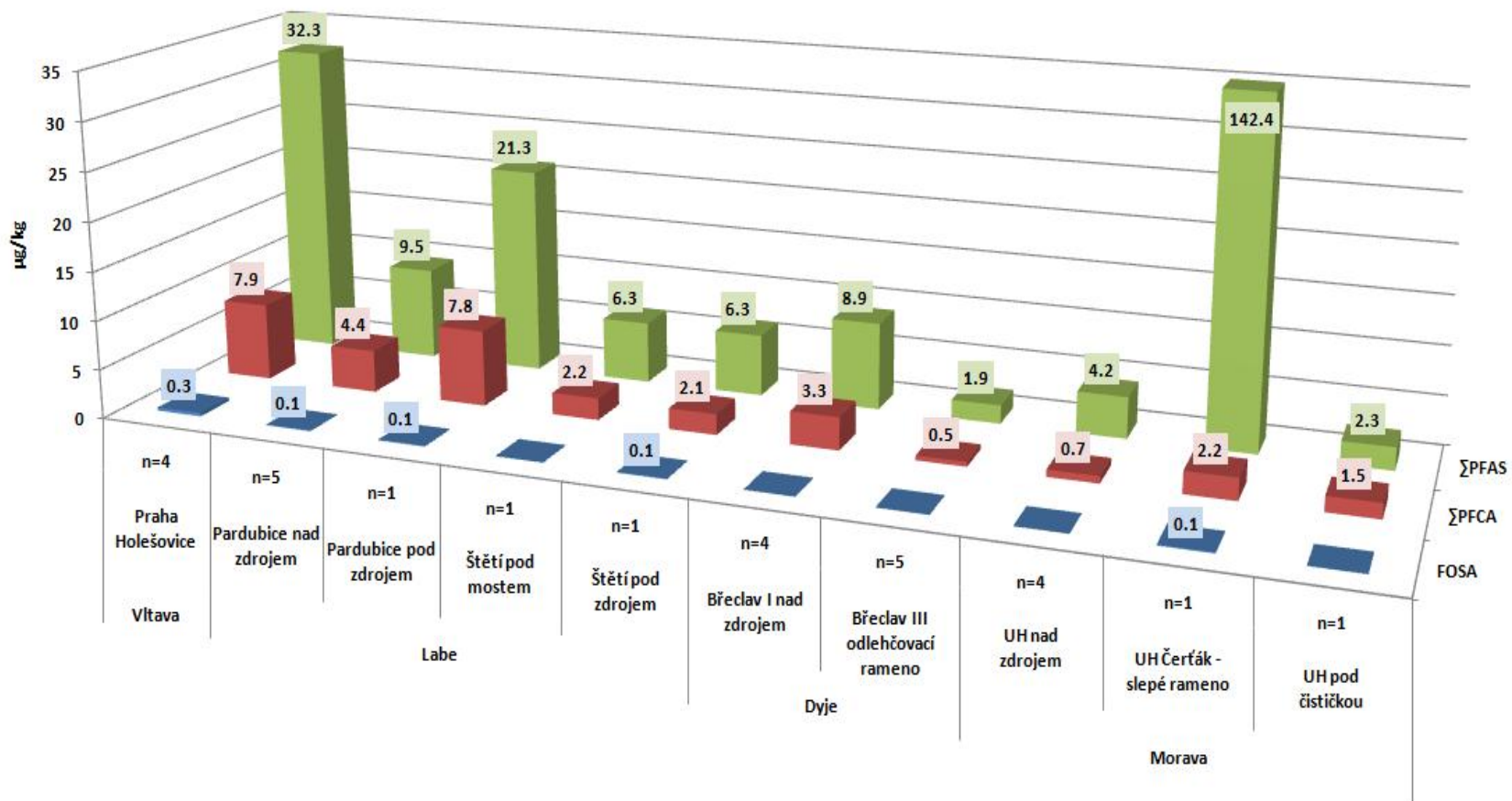
Na rozdíl od předešlé lokality při porovnání zastoupení jednotlivých PFCA zjistíme, že jejich poměry v jednotlivých druzích ryb v této lokalitě jsou prakticky shodné (obr. 7). U všech testovaných ryb z této lokality převažuje analyt PFDoA. Analyt PFOA je oproti ostatním PFCA opět v minoritním množství a u plotice obecně nebyl vůbec detekován.

Obrázek 7 Profil PFCA v různých druzích ryb Bíliny

3.1.3 Výskyt PFC v cejnu velkém v různých v lokalitách

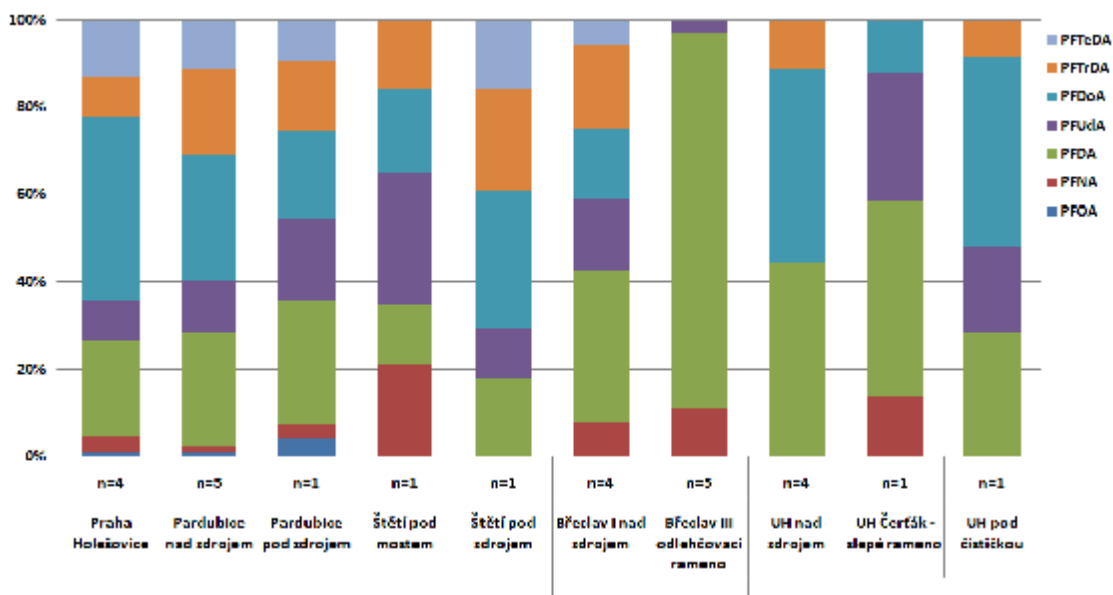
Vzhledem k tomu, že cejn velký tvořil více než 50 % všech analyzovaných vzorků a byl odchycen v téměř všech sledovaných lokalitách, lze variabilitu mezi nálezy ve stejném druhu ryby z různých míst posoudit na jeho příkladu. Jak již bylo uvedeno dříve, nejvyšší hladiny PFC byly detekovány ve vzorcích z řeky Bíliny v Ústí nad Labem (pod zdrojem), Lužické Nisy v Liberci a Moravy v Uherském Hradišti (Čerták – slepé rameno). Lokality řeky Bíliny a Lužické Nisy nebyly při porovnání kontaminace v cejnu velkém dále uvažovány, protože v nich nebyl tento druh ryby odchycen.

Nejvyšší koncentrace jednotlivých PFC, které se pohybovaly v rozmezí 0,1–142,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny, byly stanoveny ve vzorcích z oblasti řeky Moravy (Čertáku – slepé rameno), jak již bylo zmíněno výše toto místo je uměle vytvořené a v jeho blízkosti se nachází řada potenciálních zdrojů, což může být důvodem tak vysokých hladin PFC. Vysoké hladiny v cejnu velkém byly též nalezeny ve vzorcích z řeky Vltavy v Praze-Holešovicích a Labi v rybách odchycených pod zdrojem a to v rozmezí koncentrací 0,3–32,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny a 0,1–21,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny resp. Stejně jako při celkovém porovnání kontaminace jednotlivých lokalit, tak i v případě cejna velkého byly těmito látkami nejméně zatížené vzorky oblasti v povodí řeky Labe ve Štětí a Dyje v Břeclavi. Detailnější porovnání nálezů u cejna velkého ve všech lokalitách znázorňuje obr. 8.



Obrázek 8 Hladiny vybraných skupin PFC v cejnu velkém odchyceném v různých lokalitách (μg/kg svaloviny)

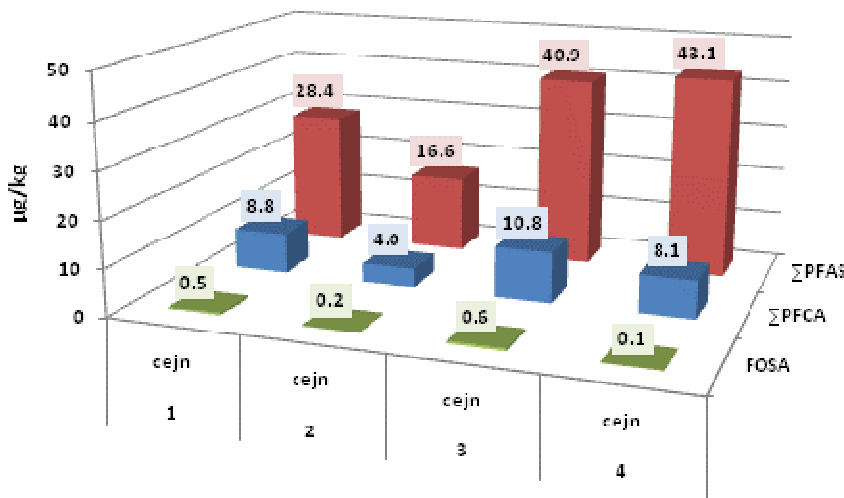
Při porovnání profilů PFCA u vzorků cejna velkého z různých lokalit je pozorována variabilita v relativním zastoupení jednotlivých analytů. Z obr. 9 je také patrné, že v oblasti řeky Vltavy a Labe je výskyt PFCA rozmanitý, byla zde detekována většina z perfluorokarboxylových kyselin s řetězcem C8–C14 a jejich procentuální zastoupení je podobné. Naopak u vzorků z řeky Dyje a Moravy byly nalezeny pouze některé PFCA s řetězcem C8–C14. Analyt PFOA byl detekován pouze u vzorků z řeky Vltavy v Praze–Holešovicích a Labi v Pardubicích. U cejna velkého odchyceného ve Vltavě jednoznačně převažuje analyt PFDoA. Analyty PFDA, PFDoA a PFTrDA ve vzorcích z řeky Labe v Pardubicích jsou zastoupeny v přibližně stejném poměru, na rozdíl od vzorků cejna velkého z Labe ve Štětí, kde nebyly detekovány analyty PFOA, PFNA a dominantním kontaminantem z PFCA je PFDoA. Lokality odchyty v řece Dyji v Břeclavi se mezi sebou liší, zatímco u vzorku ryby z „nad zdrojem“ byla detekována většina z perfluorokarboxylových kyselin s řetězcem C8-C14 u vzorku cejna velkého z „odlehčovacího ramene“ byly nalezeny pouze analyty PFNA, nejvíce zastoupený PFDA a PFTrDA. Nálezy PFCA v rybách z lokalit v oblasti řeky Moravy v Uherském Hradišti jsou opět velmi variabilní. Ve všech vzorcích byly stanoveny pouze analyty PFDA a PFDoA.



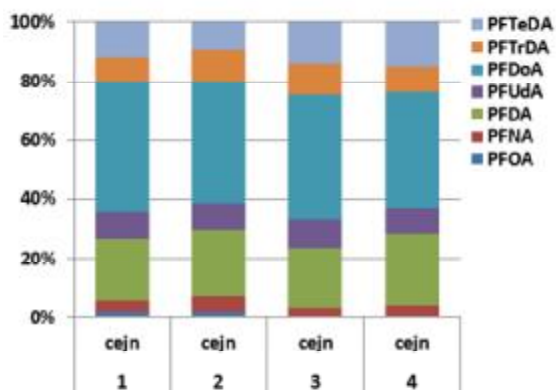
Obrázek 9 Profil jednotlivých PFCA v cejnu velkém odchyceném v různých lokalitách

3.1.4 Výskyt PFC v cejnu velkém z lokality Vltava Praha–Holešovice

Jak bylo zmíněno výše (kap. 2.1), ve vybrané lokalitě Praha–Holešovice nebyl ze stejných druhů ryb připraven směsný vzorek, byly analyzovány samostatně, aby mohla být porovnána variabilita jednotlivých kusů ryb v dané lokalitě. Na obr. 10 jsou porovnány čtyři kusy cejna velkého různých rozměrů i stáří. Z obrázku je patrné, že mezi vzorky jsou rozdíly v hladinách PFC a nebyly nalezeny žádné korelace mezi těmito hodnotami a rozměry a stářím analyzovaných ryb



Obrázek 10 Hladiny vybraných skupin PFC v cejnu velkém v lokalitě Vltava Praha – Holešovice (µg/kg svaloviny)



Při porovnání profilů PFCA (obr. 11) u stejných druhů ryb z jedné lokality pozorujeme, že procentuální zastoupení jednotlivých PFCA, bez ohledu na výšku hladiny kontaminace, bylo prakticky shodné. Koncentrace analytu PFOA byla velmi nízká, přičemž byla detekována pouze u dvou vzorků.

U všech čtyř testovaných kusů cejna velkého z této lokality výrazně převažuje analyt PFDoA.

Obrázek 11 Profil PFCA v cejnu velkém v lokalitě Vltava Praha-Holešovice

3.1.5 Porovnání hladin PFC stanovených v rybí svalovině s jinými studiemi

V loňském roce 2010 realizoval Ústav chemie a analýzy potravin, VŠCHT Praha studii (za podpory česko-norského projektu EMERCON (č. A/CZ0046/2/0026), grantu MSM 604637305 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a EU projektu (7FP) PERFOOD (227525)) s cílem získat údaje o zatížení životního prostředí ČR a především vodního ekosystému touto skupinou látek. V rámci této studie byly odloveny různé druhy ryb ve vybraných oblastech na 2 největších řekách ČR, sledováno bylo 5 lokalit na řece Labi a 3 lokality na Vltavě. Dále byla vzorkována lokalita Trmice (Bílina), kde byla již v předchozích letech zjištěna vyšší hladina PFOS.

Ve všech vzorcích byly detekovány C9–C14 perfluorované karboxylové kyseliny (PFCA), PFOS a FOSA. Podobně jako v současné studii se PFOS vyskytoval na výrazně vyšších hladinách v rozmezí 1,4–85,3 µg/kg svaloviny (nyní 0,6–713,8 µg/kg svaloviny) v porovnání s dalšími sledovanými polutanty ΣPFCA, 1,4–40,2 µg/kg svaloviny (nyní 0,1–173,1 µg/kg svaloviny) a FOSA, 0,01–4,0 µg/kg (nyní 0,1–46,3 µg/kg svaloviny).²⁷

V obou studiích byla určena nejvíce zatíženou oblastí řeka Bílina. V této studii byly vzorky odebírány v Ústí nad Labem (pod zdrojem), v předchozí studii byly analyzovány ryby z nedaleké lokality Trmice. Především hladiny analytu PFOS byly v této lokalitě velmi vysoké.

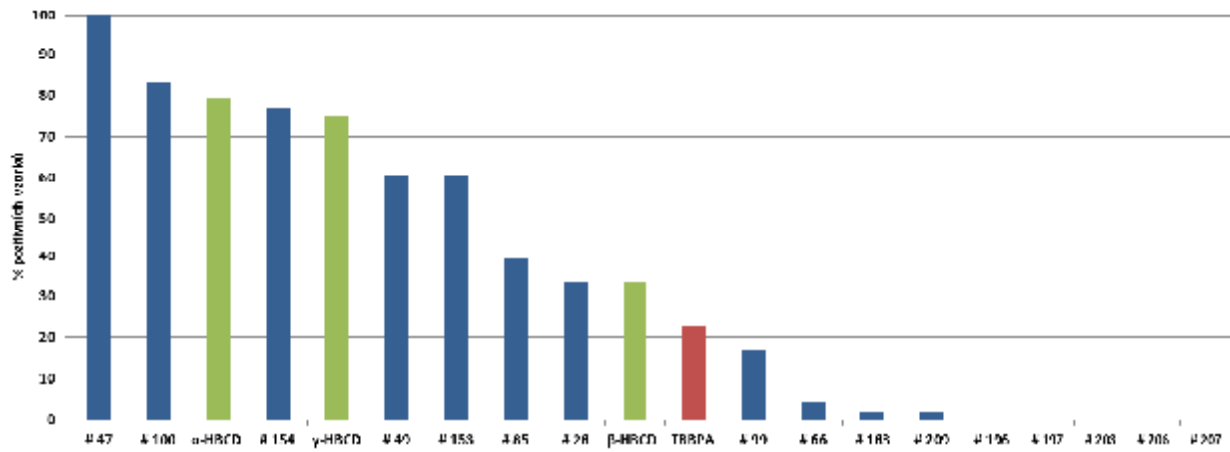
Důvodem stanovení vyšších hladin kontaminace PFC v naší studii může být výběr lokalit, kdy byly spíše vybírány oblasti, v jejichž blízkosti se nachází chemické nebo jiné průmyslové továrny nebo spalovny nebezpečného odpadu, které mohou být zdrojem těchto kontaminantů.

3.2 BFR

Mezi nejčastěji detekované BFR patřil kongener BDE 47, jehož přítomnost byla potvrzena ve všech analyzovaných vzorcích ryb. Ve více než 50 % vzorcích byl ze skupiny PBDE detekován kongener 49, 100, 153 a 154 a z izomerů HBCD alfa a gama (obr. 12). Naopak v žádném vzorku nebyly přítomny kongenery BDE 196, 197, 203, 206 a 207.

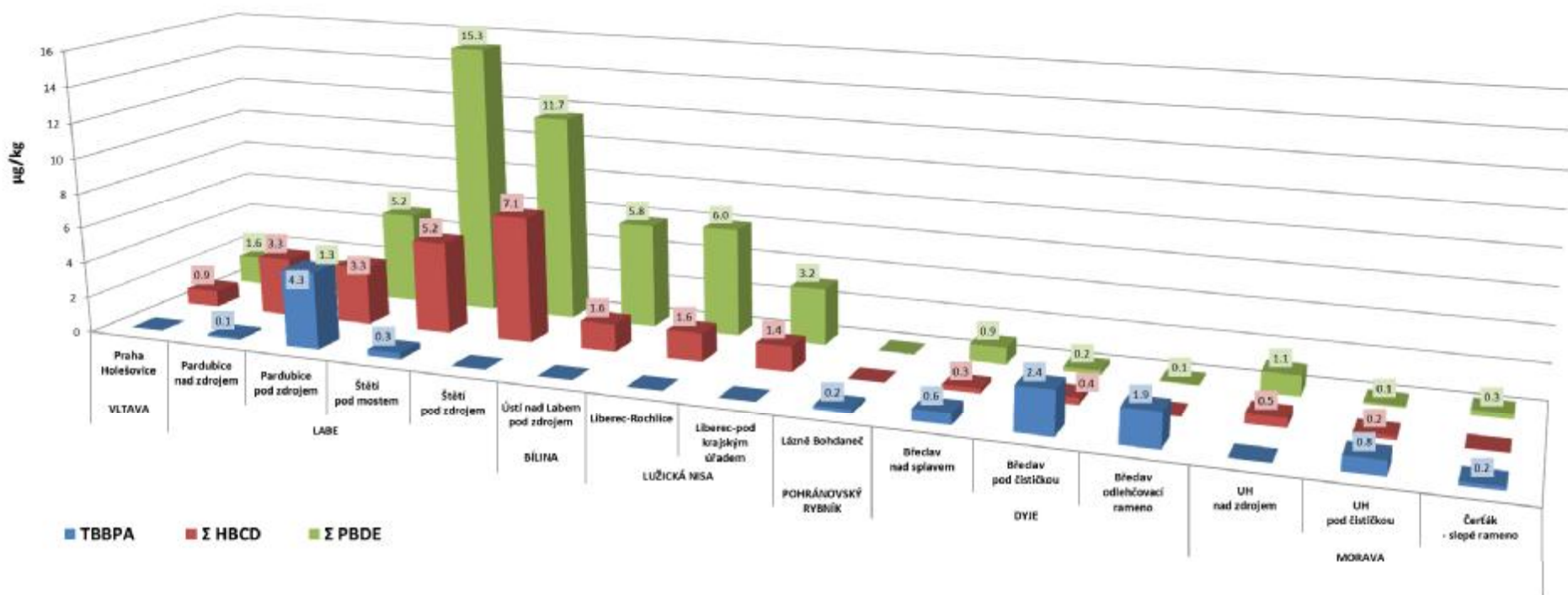
Nejvyšší hladiny sledovaných bromovaných látek byly detekovány v lokalitách řeky Labe, Lužické Nisy a Bíliny (obr. 13). Uvedené oblasti jsou dále podrobněji diskutovány. Naopak nízké hladiny BFR byly stanoveny ve vzorcích ryb odchycených v řece Dyji, Moravě a v Pohránovském rybníku.

Výskyt perfluorovaných a bromovaných sloučenin ve vzorcích ryb a sedimentů z vybraných lokalit České republiky



Obrázek 12 Počet pozitivních vzorků ryb pro BFR (%), n=72

Výskyt perfluorovaných a bromovaných sloučenin ve vzorcích ryb a sedimentů z vybraných lokalit České republiky

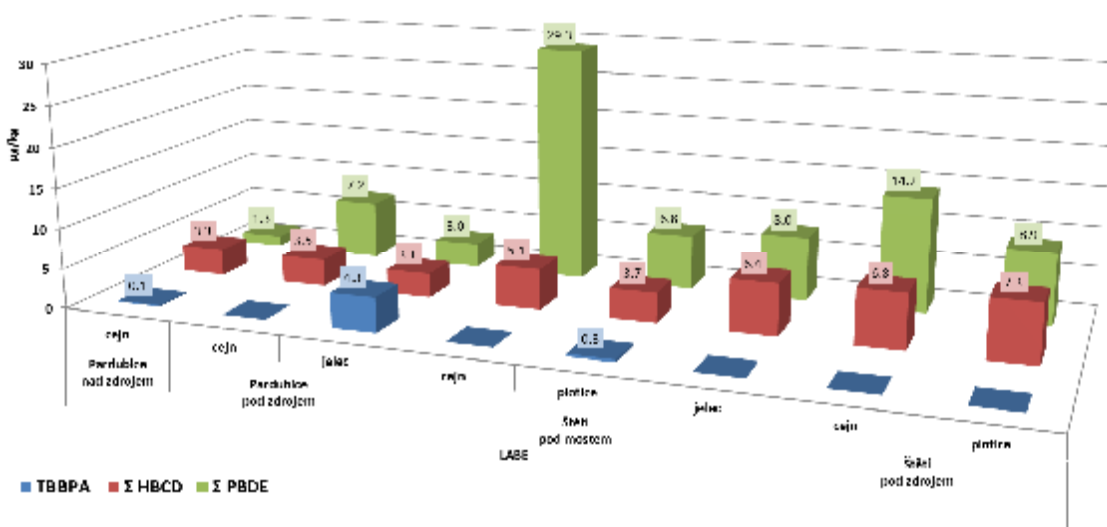


Obrázek 13 Celkové kontaminace rybí svaloviny ve sledovaných lokalitách, vyjádřené jako průměrná hodnota ΣHBCD, ΣPBDE a TBBPA v pozitivních vzorcích (µg/kg svaloviny)

3.2.1 Řeka Labe

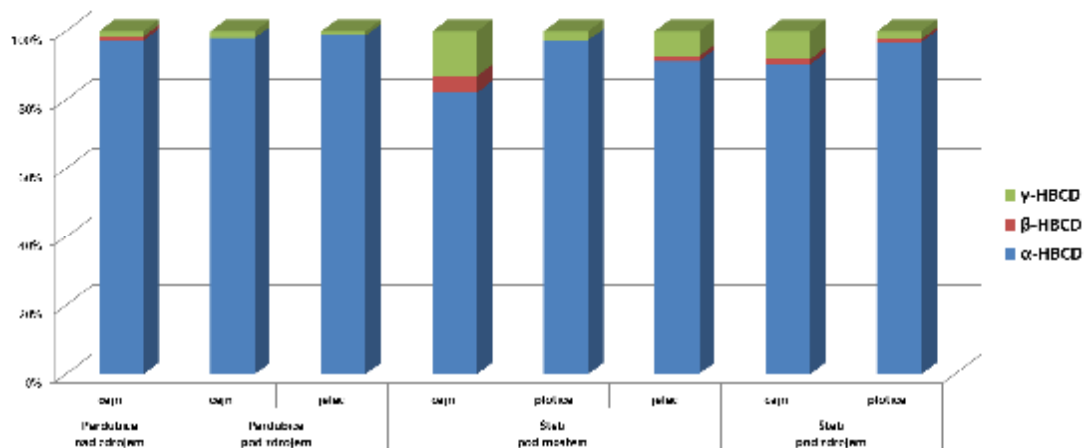
V případě řeky Labe se průměrné hladiny PBDE pohybovaly v rozmezí 1,3–15,3 µg/kg svaloviny, přičemž nejvyšší koncentrace byly stanoveny v lokalitě Štětí pod mostem, která společně se Štětím pod zdrojem (11,7 µg/kg svaloviny), patří nejen mezi nejvíce zatíženou oblast řeky Labe, ale i mezi nejkontaminovanější sledovanou lokalitu. Nálezy HBCD se pohybovaly v rozmezí 3,3–7,1 µg/kg svaloviny, přičemž nejvyšší koncentrace byly detekovány v obou výše uvedených lokalitách Štětí. Zaměříme-li se na výskyt TBBPA, mezi nejkontaminovanější lokalitu řeky Labe patřily Pardubice pod zdrojem (4,3 µg/kg svaloviny). Naopak nálezy TBBPA pro Pardubice nad zdrojem byly minimální, z čehož vyplývá, že zde pravděpodobně leží potenciální zdroj kontaminace životního prostředí bromovanými látkami (obr. 13).

Z porovnání nálezů PBDE, HBCD a TBBPA ve výše uvedených lokalitách mezi různými druhy ryb (cejn velký, jelec tloušť a plotice obecná) vyplývá, že nejvyšší koncentrace PBDE (29,3 µg/kg svaloviny) byla detekována v cejnu velkém ze Štětí pod mostem (obr. 14). Ve srovnání s nálezem v plotici obecné a jelci tloušti ze stejné lokality, je koncentrace přibližně 5× vyšší, což indikuje variabilitu mezi různými druhy ryb. Hladiny HBCD ve všech druzích ryb se pohybovaly v rozmezí 3,1-7,3 µg/kg svaloviny. Nejvyšší koncentrace TBBPA, 4,3 µg/kg svaloviny byla zjištěna v jelci tloušti z Pardubic pod zdrojem.



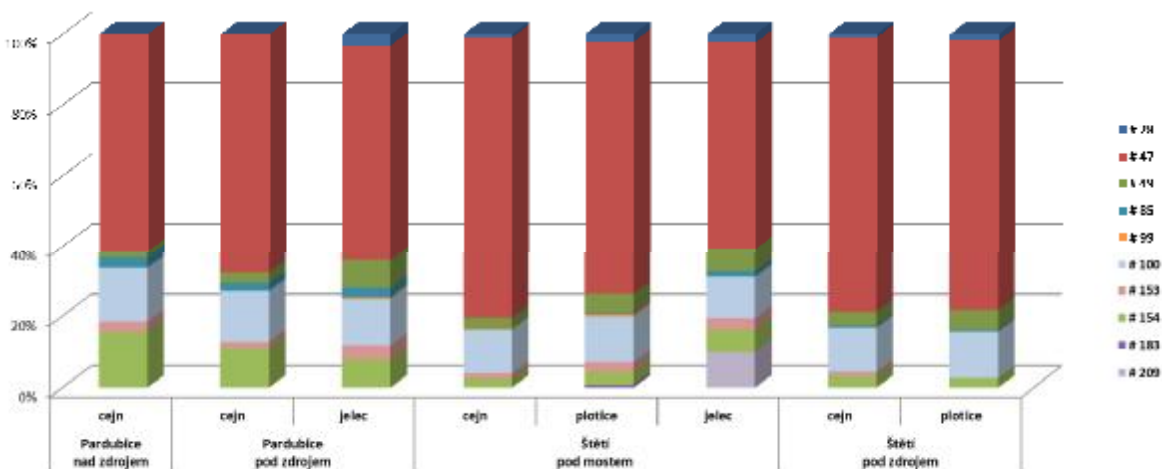
Obrázek 14 Hladiny vybraných skupin BFR v různých druzích ryb řeky Labe (µg/kg svaloviny)

Ze zastoupení jednotlivých izomerů HBCD vyplývá, že nejvyšší podíl tvořil izomer alfa > gama > beta. Zatímco komerčně vyráběné směsi HBCD obsahují 10–20 % alfa, 1–10 % beta a 70–90 % gama izomeru, v biotických vzorcích jsou jejich poměry značně odlišné, jak ukazuje obr. 15. Tato skutečnost může být vysvětlena metabolickou transformací v exponovaném organismu mezi jednotlivými izomery.²⁸



Obrázek 15 Profil izomerů HBCD v různých druzích ryb řeky Labe

Z porovnání profilu jednotlivých kongenerů PBDE mezi různými druhy ryb řeky Labe vyplývá, že nejvíce zastoupeným byl nížebromovaný kongener BDE 47 > 100 > 154, který ve všech vzorcích tvořil více jak 60 % celkové sumy PBDE. Jak ukazuje obr. 16, mezi jednotlivými druhy ryb bylo zastoupení kongenerů přibližně stejné, výjimku tvořil jelec tloušť odchycený v lokalitě Štětí pod mostem, ve kterém jako jediném, byl detekován kongener 209. Řada studií dokázala nízký biakumulační potenciál tohoto dekabromovaného kongeneru, tzn., že je velmi rychle organismem vylučován ve srovnání s níže bromovanými PBDE jako je BDE 47. Z uvedených důvodů lze předpokládat, že došlo k expozici této ryby v době blízké před jejím odchtem.

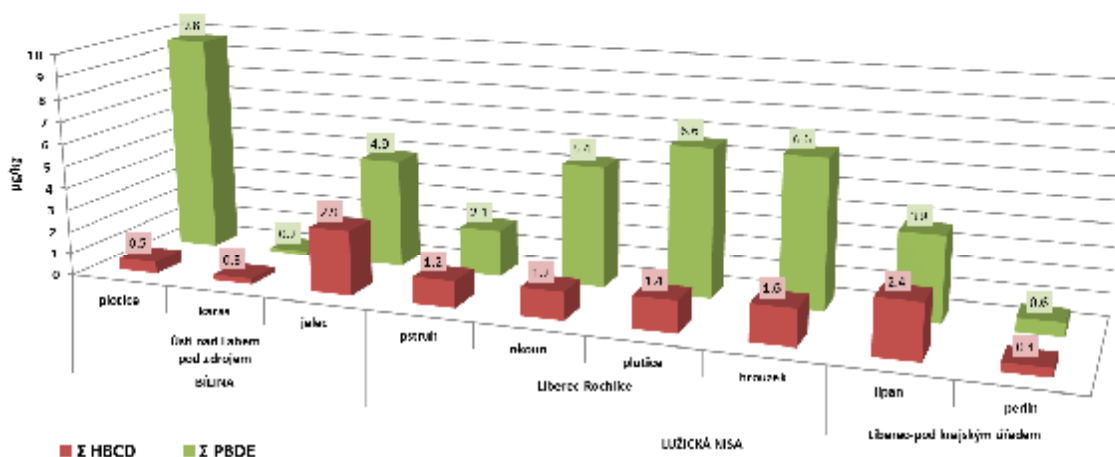


Obrázek 16 Profil kongenerů PBDE v různých druzích ryb řeky Labe

3.2.2 Řeka Lužická Nisa a Bílina

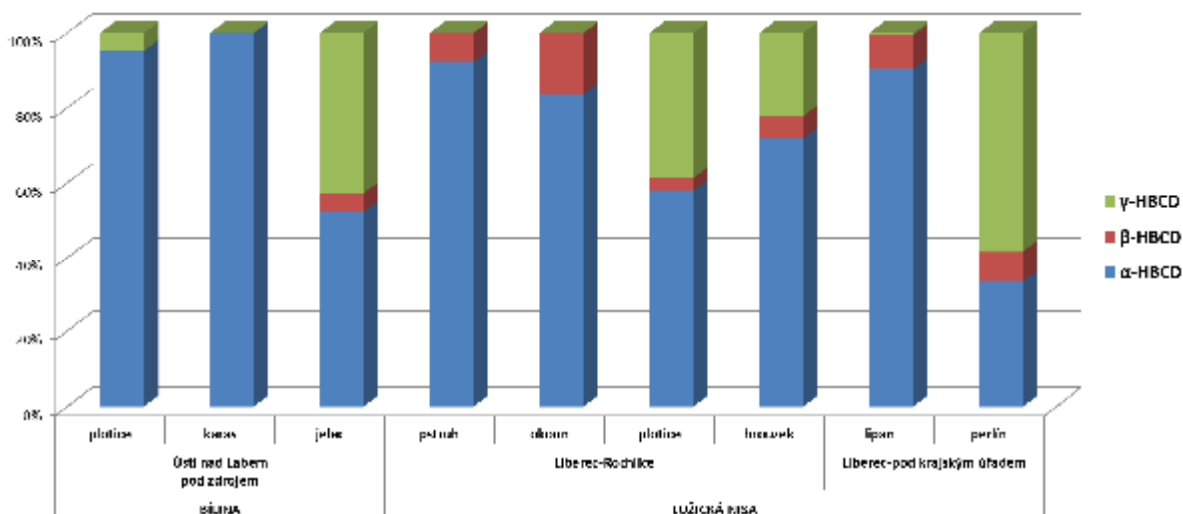
Mezi další zatížené oblasti patří řeka Lužická Nisa a Bílina, kde průměrné hladiny PBDE byly 3–5×vyšší ve srovnání s ostatními lokalitami (3,2–6,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny). Nálezy HBCD byly přibližně 3× nižší (1,4–1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny). Naopak TBBPA nebyl detekován v žádném vzorku ryby v těchto diskutovaných oblastech (obr. 13).

Ze srovnání nálezů PBDE a HBCD mezi různými druhy ryb vyplývá, že nejvyšší hladina PBDE, 9,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny, byla detekována v plotici obecné z oblasti Ústí nad Labem pod zdrojem na řece Bílině. Mezi jednotlivými druhy ryb v Liberci–Rochlice nebyla velká variabilita a nálezy sledovaných látek jsou srovnatelné. Naopak v Ústí nad Labem pod zdrojem je výrazná mezidruhová variabilita v hladinách PBDE, např. koncentrace PBDE ve vzorku plotice obecné byla ve srovnání s karasem obecným odchyceným ve stejné oblasti 10× vyšší (viz obr. 17).



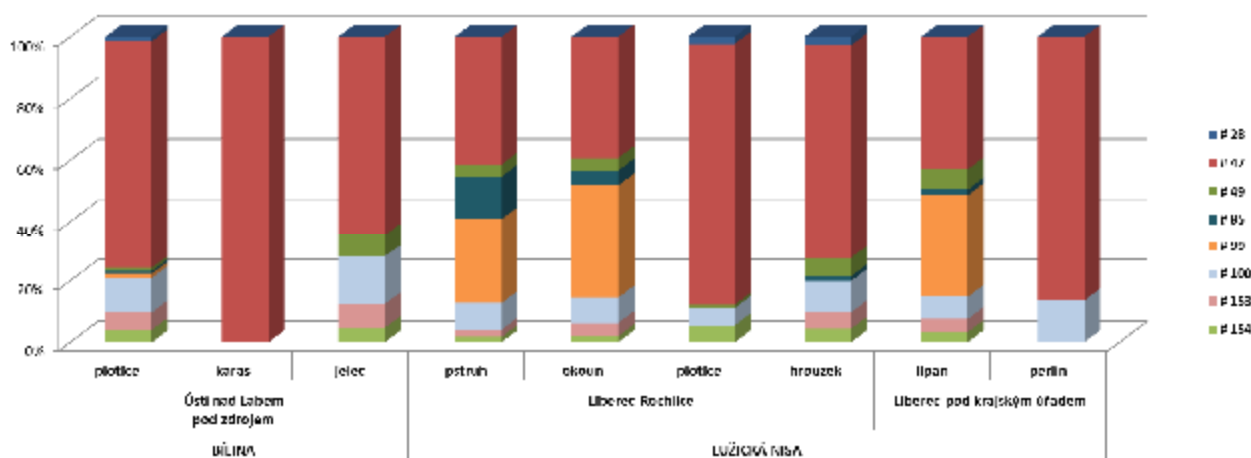
Obrázek 17 Hladiny vybraných skupin BFR v různých druzích ryb odchycených v řece Lužické Nisy a Bílině ($\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny)

Naopak zastoupení jednotlivých izomerů HBCD v různých druzích ryb Lužické Nisy a Bíliny byla mezi jednotlivými druhy variabilní, což dokumentuje obr. 18. Ve třech případech, ve vzorcích plotice, perliču a jelce, se obsah gama izomeru pohyboval v rozmezí 30–50 %, což poukazuje na aktuální kontaminaci prostředí, protože ještě v organismu ryby neproběhla jeho metabolická přeměna na jiné izomery HBCD.



Obrázek 18 Profil izomerů HBCD v různých druzích ryb Lužické Nisy a Bíliny

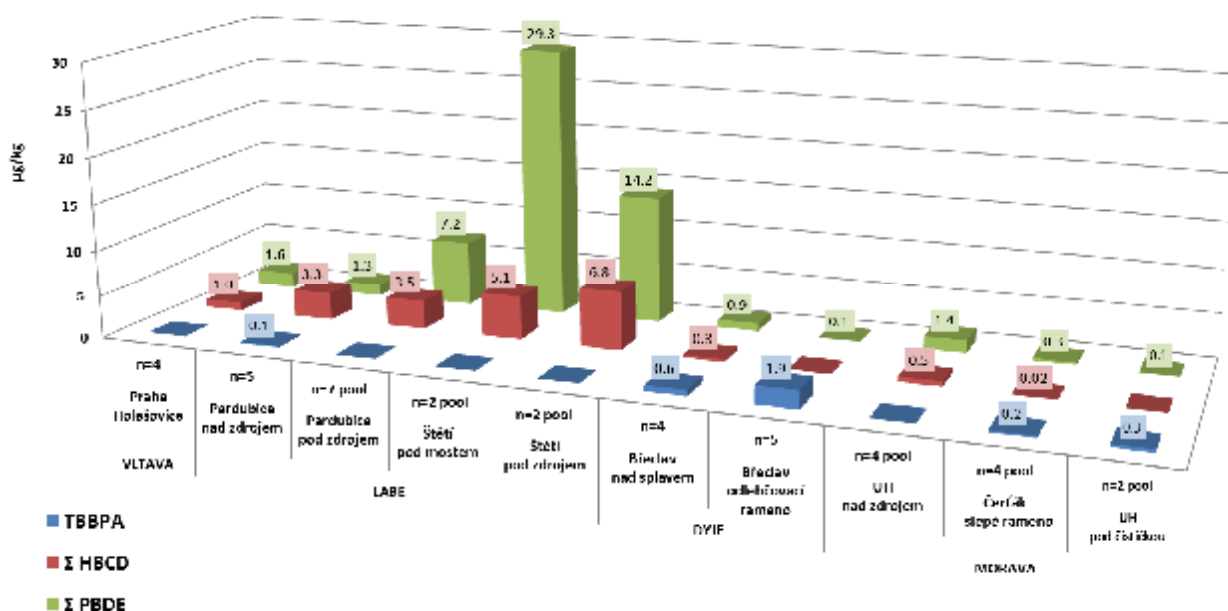
Profil kongenerů PBDE poukazuje na to, že největší podíl 65–100 % celkové sumy opět tvořil výše diskutovaný kongener BDE 47. Vyšebromované kongenery PBDE (# 183, 196, 197, 203, 206, 207 a 209) nebyly detekovány v žádném vzorku z těchto lokalit. Výjimkou byly vzorky pstruha duhového, okouna říčního a lipana podhorního odchycených v řece Lužická Nisa v Liberci, kde byl obsah kongeneru BDE 99 srovnatelný s obsahem BDE 47 a tvořil 30–40 % celkové sumy PBDE (obr. 19). Jedná se o ryby dravé, pohybující se na vrcholu potravní pyramidy vodního ekosystému, tudíž je jejich skladba stravy i způsob života značně odlišný např. oproti cejnu velkému, kapru obecnému či jelci tloušti, jejichž kongenerový profil byl již výše diskutován (obr. 16). Další možným vysvětlením těchto rozdílů je jiný mechanismus bioakumulace a/nebo specifické metabolické cesty PBDE ve dravých rybách²⁹.



Obrázek 19 Profil kongenerů PBDE v různých druzích ryb Lužické Nisy a Bíliny

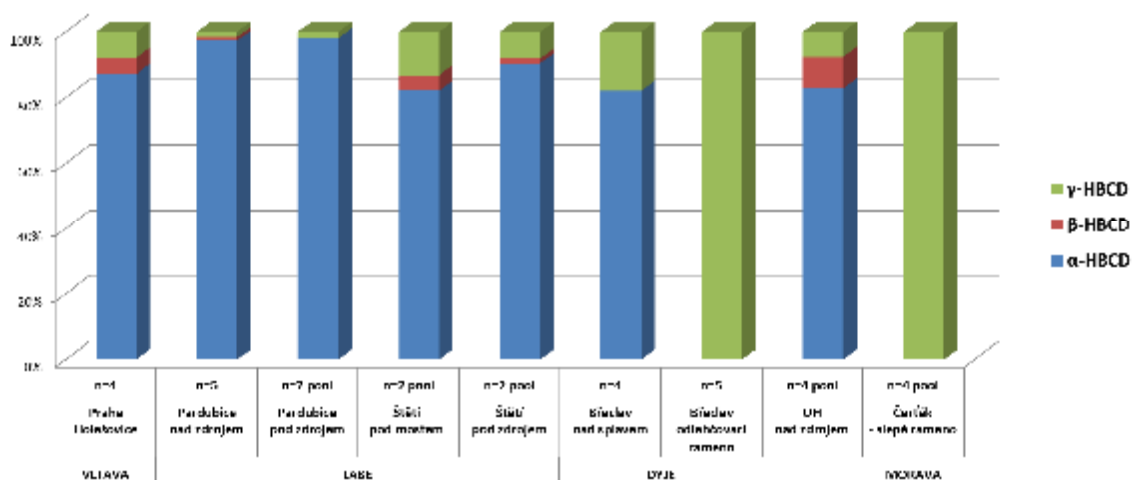
3.2.3 Výskyt BFR v cejnu velkém v různých lokalitách

Vzhledem k tomu, že cejn velký tvořil více než 50 % všech analyzovaných vzorků a byl odchycen v téměř všech sledovaných lokalitách, lze proto na jeho příkladu posoudit variabilitu mezi nálezy BFR ve stejném druhu ryby v různých lokalitách. Jak již bylo uvedeno dříve, nejvyšší hladiny PBDE a HBCD byly detekovány v rybách odlovených v řece Labe, naopak nejnižší nálezy jsou v rybách z řeky Dyje a Moravy. Nejvyšší koncentrace TBBPA byly stanoveny ve vzorcích z oblasti Břeclav III odlehčovací rameno, kde průměrná hodnota byla 1,9 µg/kg svaloviny (obr. 20).



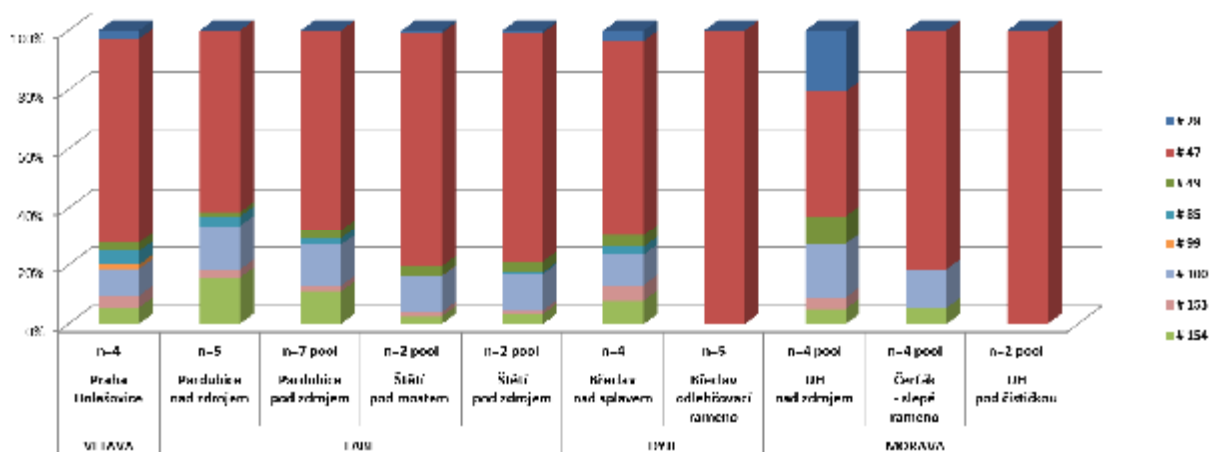
Obrázek 20 Hladiny vybraných skupin BFR v cejnu velkém v různých lokalitách (µg/kg svaloviny)

Z profilu izomerů HBCD na obr. 21 je zřejmé, že u vzorků cejna velkého z oblasti Břeclav odlehčovací rameno a Čerták–slepé rameno byl podíl gama izomeru 100 %. V případě první uvedené lokality byly ryby analyzovány jednotlivě, takže lze blíže určit, že izomer gama byl detekován jen v jednom vzorku ze čtyř. Naopak vzorek z druhé uvedené lokality byl směsný, takže nemůže být blíže určeno, zda oba kusy ryb byly této látce exponované. Na druhou stranu je nutné zmínit, že hladiny v těchto lokalitách se pohybovaly přibližně o dva řády níže než v nejkontaminovanější lokalitě Labe–Štětí.



Obrázek 21 Profil izomerů HBCD v cejnu velkém v různých lokalitách

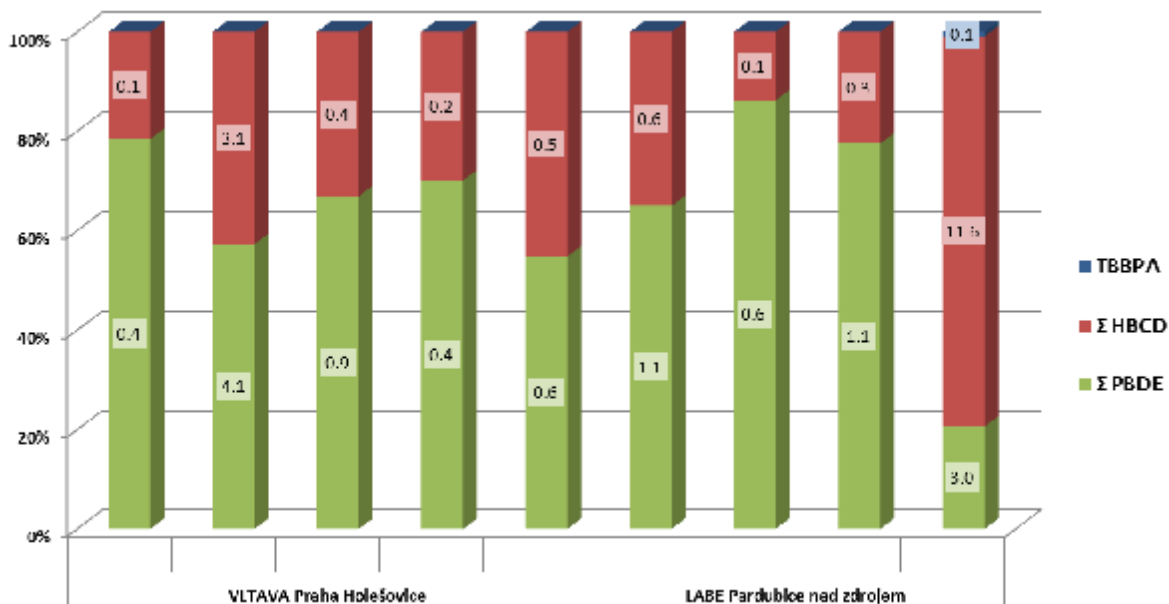
Při posouzení zastoupení jednotlivých kongenerů BDE v analyzovaných rybách vyplývá, že podíl vyšší než 50 % opět tvořil BDE 47 > 100 > 154. Výjimkou byl vzorek z oblasti Uherské Hradiště nad zdrojem, kde významnou část představoval jinak zřídka detekovaný kongener BDE 28 a BDE 66, tudíž BDE 47 tvořil jen 30 % celkové sumy PBDE (obr. 22).



Obrázek 22 Profil kongenerů PBDE v cejnu velkém v různých lokalitách

3.2.4 Porovnání variability nálezů BFR v cejnu velkém ze stejné lokality

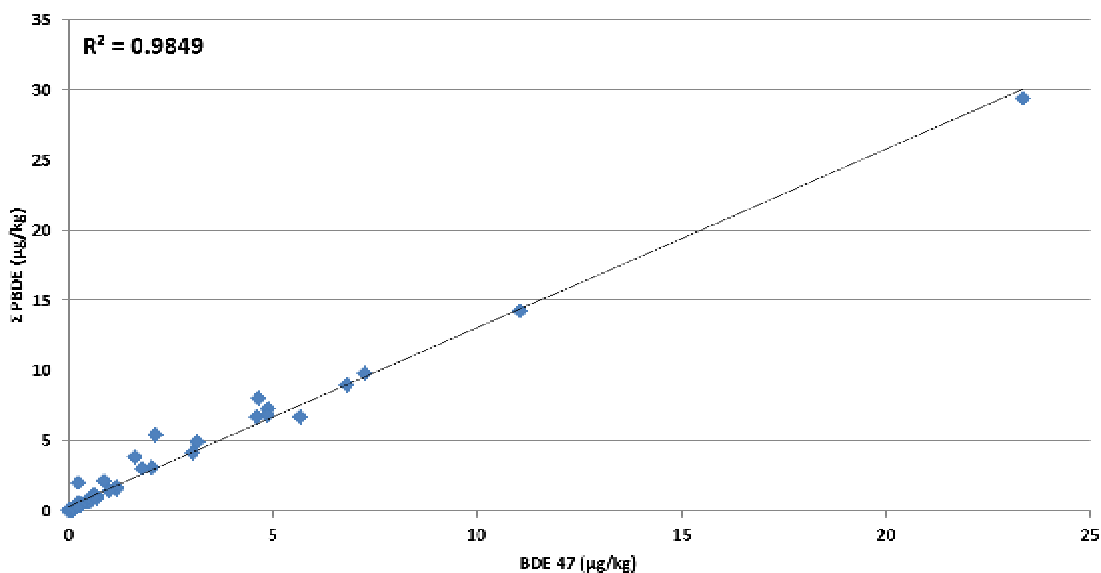
Vedle posouzení variability průměrných hladin BFR ve směsných vzorcích cejna velkého byly srovnány koncentrace stanovené i v jednotlivých vzorcích ve stejné lokalitě - Vltava Praha Holešovice a Labe Pardubice nad zdrojem. Na obr. 23 jsou uvedeny vedle poměrového zastoupení Σ PBDE, Σ HBCD a TBBPA i hladiny těchto látek ve vzorku ($\mu\text{g}/\text{kg}$ svaloviny). Výraznější variabilita v hladinách HBCD byla v lokalitě Pardubice nad zdrojem, kde podíl izomerů HBCD tvořil podíl v rozmezí 10–80 % celkové sumy všech sledovaných bromovaných látek ve srovnání se vzorky odchycených v řece Vltavě v Praze Holešovicích, kde podíl izomerů HBCD byl v rozmezí 20–45 %.



Obrázek 23 Variabilita hladin BFR mezi vzorky cejna velkého ze stejné lokality

3.2.5 Závislost mezi obsahem BDE 47 a sumou všech kongenerů PBDE

Jak ukazuje obr. 24, byla stanovena výrazná závislost ($R^2=0,9849$) mezi obsahem kongeneru BDE 47 a sumou všech PBDE. Z praktického hlediska monitoring výskytu tohoto kongeneru může představovat reprezentativní indikátor zátěže vodního ekosystému PBDE.



Obrázek 24 Závislost mezi obsahem BDE 47 a sumou všech kongenerů PBDE

3.2.6 Porovnání hladin BFR stanovených v rybí svalovině s jinými studii

V současné době bylo provedeno několik studií zabývajících se výskytem PBDE a HBCD v rybách v řekách České republiky. V ČR zatím neexistují žádné studie věnující se sledování TBBPA v životním prostředí. Mezi lety 2001–2003 byla realizována rozsáhlá studie s cílem stanovit zátěž vodního ekosystému České republiky. V rámci této studie byly odloveny různé druhy ryb ve vybraných oblastech na dvou největších řekách ČR: 3 lokality na řece Labe a 3 lokality na řece Vltavě. Podobně jako v současné studii bylo HBCD detekováno v 80 % vzorcích, nejvyšší nález pocházel ze Srnojed na řece Labi (15,6 µg/kg svaloviny). Kongener BDE 47 byl dominantním kongenerem ze všech sledovaných PBDE a byl detekován ve všech vzorcích. Nejvyšší koncentrace PBDE byla stanovena v cejnu velkém (19,6 µg/kg svaloviny) v Klecanech na řece Vltavě. I v současné studii byly maximální koncentrace PBDE stanoveny v cejnu velkém, jedná se o druh, který je výrazně odlišný ve způsobu stravování a života ve srovnání s dravými rybami, kde jsou hladiny PBDE obvykle nižší. Dá se předpokládat, že z důvodu jejich odlišného typu metabolismu je i jejich mechanismus bioakumulace PBDE odlišný. V ostatních lokalitách se průměrné nálezy PBDE pohybovaly v rozmezí 0,1–6,3 µg/kg svaloviny, které odpovídají i hladinám stanoveným v této studii.³⁰

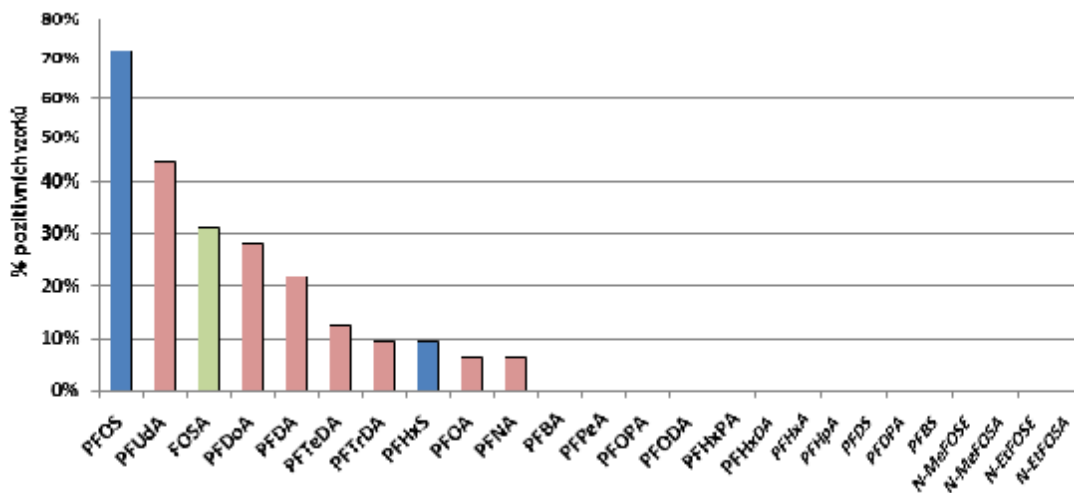
V roce 2005 byla provedena navazující studie, která se zaměřila na posouzení zátěže vodního ekosystému vyšetřením souboru vzorků několika druhů ryb odebraných v 11 lokalitách řek Vltavy a Labe. Bylo opět potvrzeno, že v biotických maticích byl majoritní kongener BDE 47. Stanovené hladiny PBDE a HBCD jsou srovnatelné s výsledky již diskutované a současné studie.²⁹

4 VÝSKYT ORGANOHALOGENOVANÝCH KONTAMINANTŮ V SEDIMENTECH

4.1 PFC

Chování organických polutantů ve vodním ekosystému je dáno vlastnostmi příslušné sloučeniny (rozpuštnost, hydrofobicita, těkavost) a charakteristikami daného vodního prostředí (přítomnost sedimentu, obsah organických látek ve vodě atd.). Tyto vlastnosti společně určují, v jakém rozsahu by se případně mohla sloučenina ve vodních organismech akumulovat.³¹ Perfluorované řetězce mají jak hydrofobní, tak i oleofobní povahu, proto se nechovají jako běžné organické látky.³² Z tohoto důvodu nemají PFC tendenci akumulovat se v tukové tkáni, ani se sorbovat na organickou matici např. sedimentů.³³ Sedimenty disponují ve své struktuře různými polárními částmi, se kterými však mohou PFC interagovat.³⁴

Mezi nejčastěji detekované PFC, viz obr. 25, patřil PFOS, jehož přítomnost byla potvrzena v 72 % analyzovaných vzorků sedimentů. Stejně jako u ryb byly pozitivně detekovány perfluorokarboxylové kyseliny s řetězcem C11–C14 PFUdA, PFDoA, PFTrDA, a PFTeDA, dále analyty PFOA a PFNA. Třetím nejčastěji stanoveným analytem v sedimentu byla FOSA. V porovnání se vzorky ryb je četnost výskytu této látky u obou matic téměř shodná, avšak u ryb byla až za perfluorokarboxylovými kyselinami s řetězcem C11–C14. V žádném testovaném vzorku se nepodařilo zjistit analyty PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFHxDA, PFODA, PFBS, PFBS, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSE a N-EtFOSE, PFHxPA, PFOPA, PFDPA.

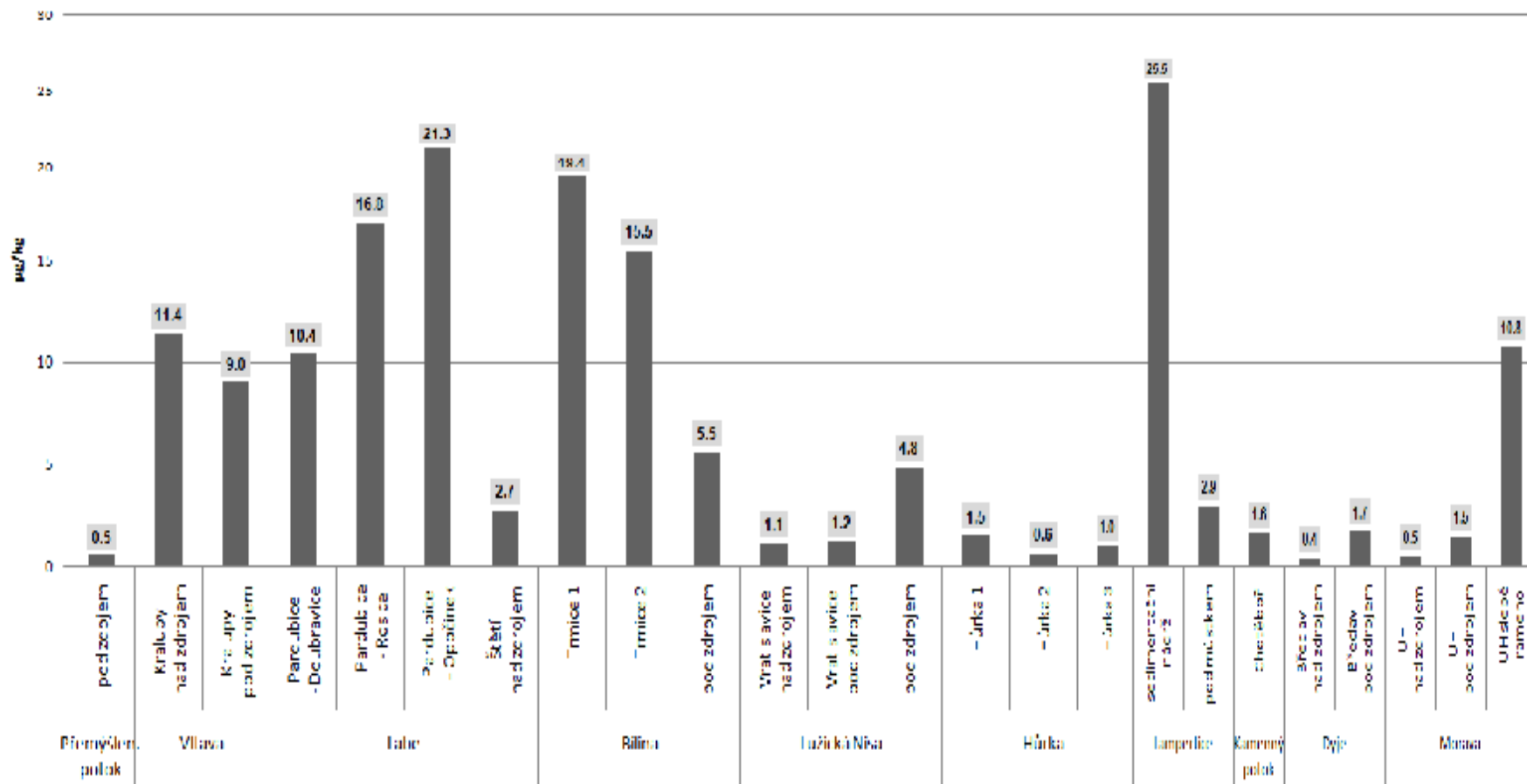


Obrázek 25 Počet pozitivních vzorků sedimentů pro daný analyt (%), n=32

Nálezy PFC jsou nižší než v rybí svalovině (vysvětleno v úvodu této kapitoly). Nejvyšší hladiny sledovaných perfluorovaných látek byly detekovány ve vzorku sedimentu odebraného ze sedimentační nádrže v Lamperticích. Vysoké koncentrace PFC byly také nalezeny v sedimentech z řeky Bíliny v lokalitě Ústí nad Labem, z Labe v Pardubicích a Vltavy v Praze-Holešovicích. Tyto lokality jsou dále podrobněji diskutovány. Naopak žádná kontaminace nebyla zjištěna u vzorků sedimentů odebraných v Kyselé vodě v Českých Budějovicích, v Břidličné (v potoce Polička), v Lichnově (v Lichnovském potoce) a v Marchánce ve Vyškově. Na obr. 26 jsou porovnány jednotlivé lokality podle sumy pozitivně detekovaných PFC ve vzorcích sedimentů.

Stejně jako u vzorků ryb tak i u vzorků sedimentů odebraných v Uherském Hradišti byly koncentrace PFC detekované v lokalitě Čerták–slepé rameno opět značně vyšší než u dalších vzorků. PFOS se vyskytoval na výrazně vyšších hladinách (0,2–17,7 µg/kg sušiny) v porovnání s dalšími sledovanými polutanty PFCA (0,1–5,1 µg/kg), FOSA (0,2–1,4 µg/kg). Lokalita nejvíce zatížená perfluorokarboxylovými kyselinami je řeka Labe v Pardubicích. Tyto analyty byly nalezeny také ve vzorku sedimentu odebraném ze sedimentační nádrže v Lamperticích. Analyt PFOA se oproti ostatním PFCA vyskytuje v minoritním množství a byl detekován pouze ve dvou vzorcích sedimentů.

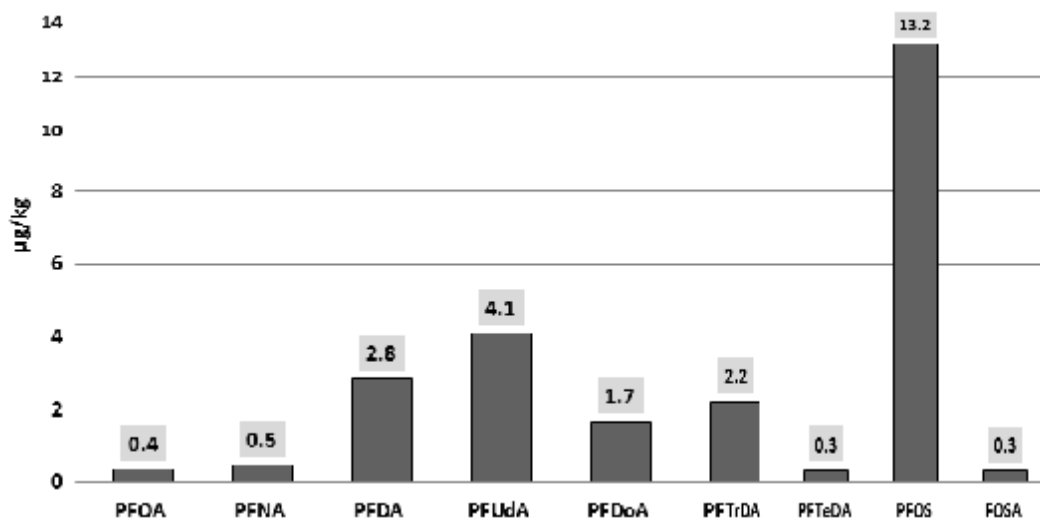
Výskyt perfluorovaných a bromovaných sloučenin ve vzorcích ryb a sedimentů z vybraných lokalit České republiky



Obrázek 26 Celkové kontaminace sedimentů v jednotlivých lokalitách, vyjádřené jako hodnota Σ všech detekovaných PFC ($\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny)

4.1.1 Lampertice – sedimentační nádrž

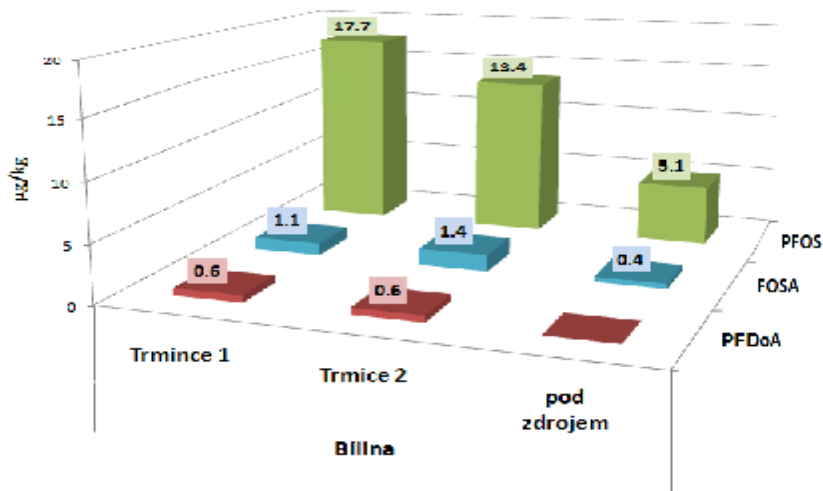
V Lamperticích byly odebrány dva vzorky sedimentů. V prvním byly nalezeny nízké koncentrace PFC. Druhý, odebraný v sedimentační nádrži, se ukázal nejvíce kontaminovaným ze všech testovaných vzorků. Průměrné hladiny jednotlivých PFC se pohybovaly v rozmezí 0,3–13,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny viz obr. 27. Tato sedimentační nádrž se nachází v blízkosti skládky odpadů, což může být důvodem vysokých koncentrací a proto je tak významný rozdíl mezi hladinami PFC nalezenými v tomto vzorku a sedimentem odebraným v nánosu pod můstkem v jiné části Lampertic.



Obrázek 27 Hladiny detekovaných PFC v sedimentu Lampertice – sedimentační nádrž ($\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny)

4.1.2 Řeka Bílina

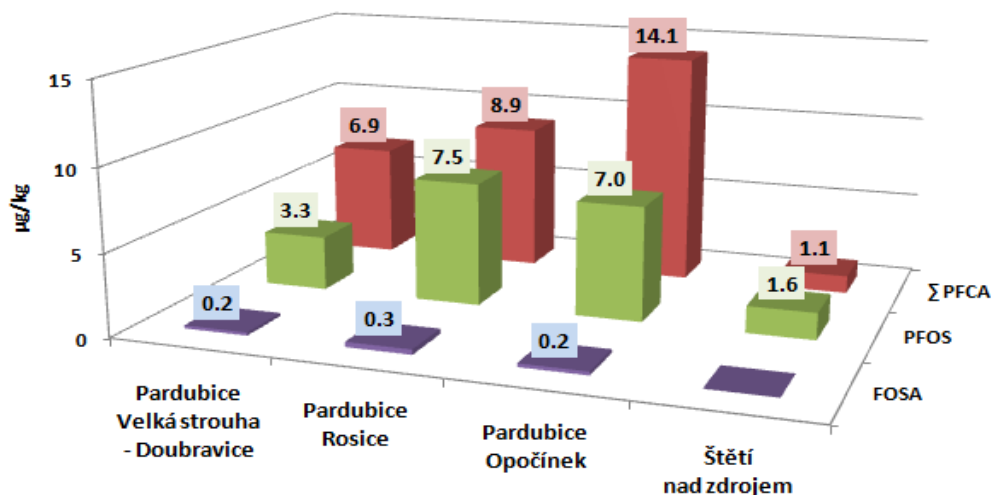
V povodí řeky Bíliny byly odebrány tři sedimenty z lokalit nad a pod zdrojem v Trmicích a pod zdrojem v Ústí nad Labem. V těchto vzorcích byly stanoveny pouze tři analyty PFOS, FOSA a PFDoA. Jejich koncentrace se pohybovaly v rozmezí 5,1–17,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 0,4–1,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a 0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny resp. viz obr. 28. Z oblasti pod zdrojem v Ústí nad Labem byly také odloveny a testovány tři vzorky ryb, ve kterých se stanovily velmi vysoké hladiny PFC, viz kap 3.1.2.



Obrázek 28 Hladiny detekovaných PFC v sedimentu z řeky Bílina (µg/kg sušiny)

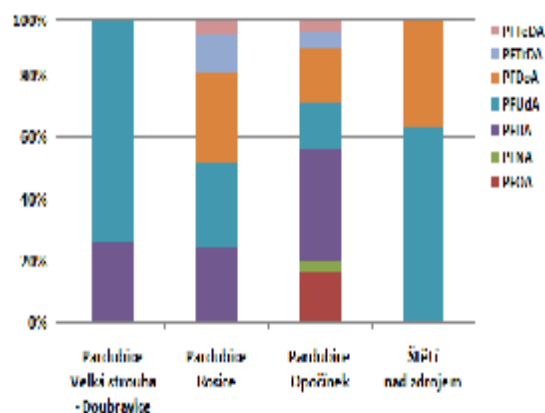
4.1.3 Řeka Labe

V povodí řeky Labe byly testovány tři vzorky z oblasti Pardubic a dva vzorky ze Štětí. Hladiny kontaminace PFC v těchto dvou lokalitách se výrazně lišily. Zatímco vzorky odebrané ve Štětí byly téměř bez nálezů (z lokality Štětí 2 – mělčina se stulíky pod LOQ), sedimenty odebrané v Pardubicích patří mezi nejvíce kontaminované ze všech testovaných oblastí. Pardubicko je známou chemicko-průmyslovou oblastí, což může být vysvětlením vyšších hladin a rozmanitostí detekovaných analytů. Průměrné koncentrace PFC se pohybovaly v rozmezí 0,1–0,3 µg/kg sušiny pro FOSA, 1,6–7,5 µg/kg pro PFOS a 0,5–5,1 pro jednotlivé PFCA viz obr. 29.



Obrázek 29 Hladiny detekovaných PFC v sedimentech z řeky Labe (µg/kg sušiny)

Při bližším zaměření na zastoupení jednotlivých PFCA na obr. 30 pozorujeme, že jejich poměry v jednotlivých vzorcích sedimentů jsou variabilní a nepozorujeme zde podobný trend jako u vzorků ryb, kdy poměry jednotlivých PFCA ve vzorcích ze stejné lokality byly podobné. V lokalitě Rosice a Opočíněk je výskyt PFCA rozmanitý, naopak u vzorků z Doubravice a ze Štětí-Počeplic byly detekovány pouze analyty PFDA a PFUdA resp. PFUdA a PFDoA. V Rosicích byly analyty PFDA, PFUdA a PFDoA zastoupeny ve stejném poměru. V sedimentu z Opočínku byly zjištěny i analyty PFOA a PFNA.



Obrázek 30 Profil PFCA v sedimentech řeky Labe

4.1.4 Porovnání hladin PFC stanovených v sedimentu s jinými studii

V uplynulých letech byla ve světě provedena řada studií sledujících hladiny PFC v environmentálních maticích (sediment, odpadní kaly) a zkoumající potenciál akumulace PFC v těchto složkách životního prostředí. Studie takového rozsahu u nás dosud provedena nebyla.

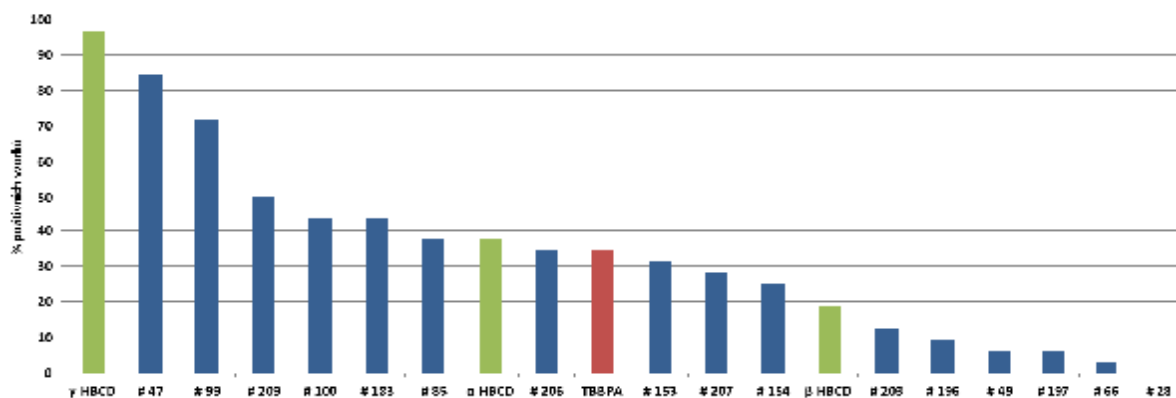
Relativně nízké koncentrace PFOA a PFOS (0,06–1,1 µg/kg resp. 0,09–0,4 µg/kg) byly nalezeny v mořském sedimentu z oblasti Charlestonu, Sarasoty v USA a Tridal Flat v Japonsku.^{35,36} Výjimkou byly zvýšené nálezy PFOA (8–12 µg/kg) v sedimentu odebraném z přístavu v Barceloně po požáru, na který byly použity hasící pěny obsahující hasiva tvořící film (Aqueous Film Forming Foam–AFFF).³⁷ Průměrné hladiny PFOA a PFOS (3,9 µg/kg resp. 6,4 µg/kg) byly stanoveny v říčním sedimentu a sedimentu stojatých vod v USA a Japonsku.^{38,39} Zvýšené hladiny PFOS dosahující koncentrace až 85 µg/kg byly detekovány v sedimentu sebraném v Resolute Lake. Příčinou těchto vyšších nálezů byl vedle atmosférického usazování odtok z blízké čističky odpadních vod a odpadní vody z letiště.⁴⁰ Doposud nejvyšší hodnoty 230 µg/kg PFOA a 2610 µg/kg PFOS) těchto analytů v pevných vzorcích životního prostředí byly nalezeny v kalu z čističek odpadních vod v USA. 38

V naší studii se stanovené koncentrace PFOS a PFOA pohybovaly v rozmezí 0,2–17,7 µg/kg resp. 0,4–2,3 µg/kg a u ostatních analytů 0,2–4,1 µg/kg. Při porovnání hladin PFC v sedimentech z českých a moravských řek se studii provedenými v jiných státech, patří tyto nálezy spíše k nižším až průměrným a nebylo u nás zaznamenáno výrazně vysoké zatížení vodního ekosystému jako např. v USA.

4.2 BFR

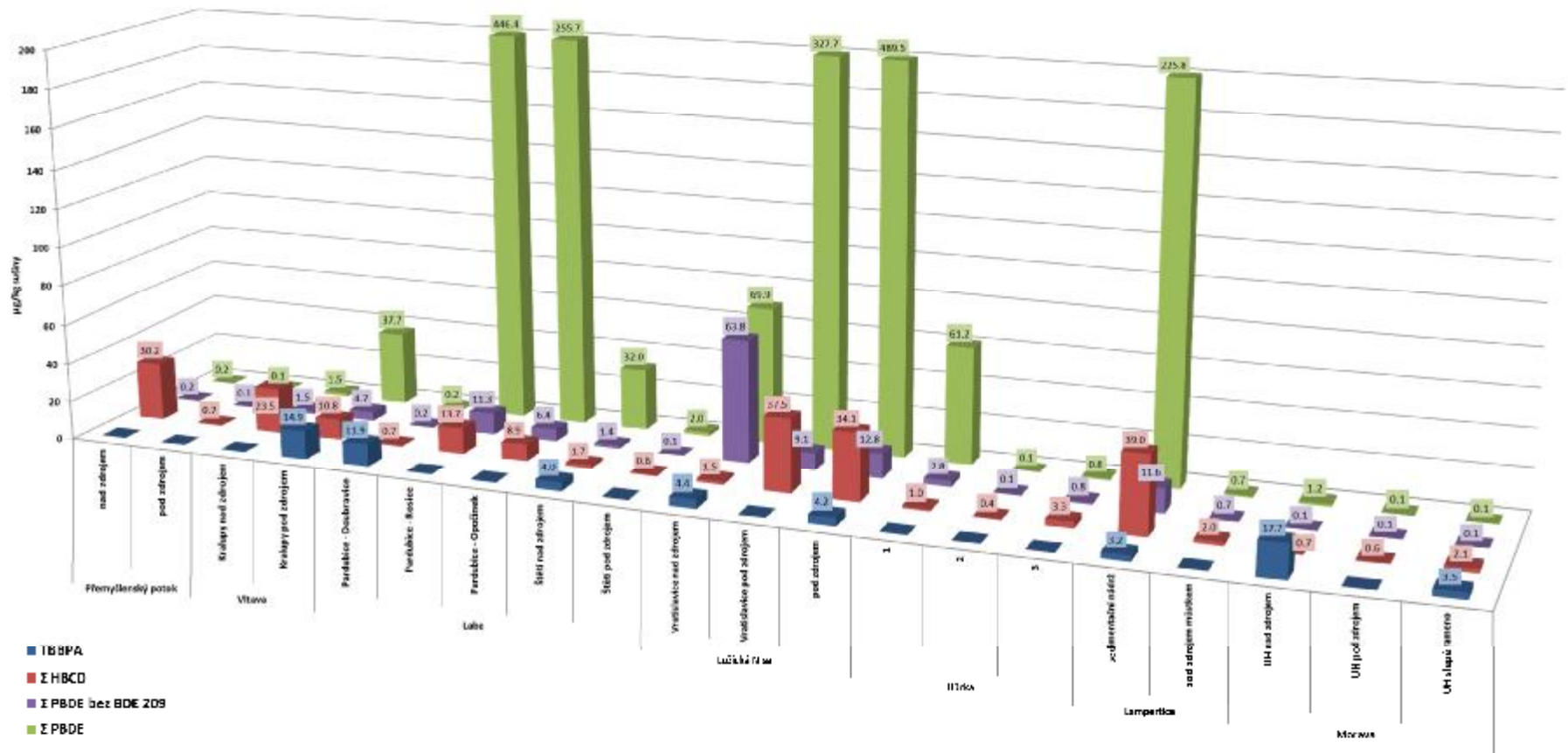
Mezi nejčastěji detekované BFR patřil gama HBCD, jehož přítomnost byla potvrzena téměř ve všech vzorcích sedimentů. Ve více než 50 % vzorcích byl ze skupiny PBDE detekován kongener 47, 99 a 209. Naopak v žádném vzorku nebyl detekován kongener BDE 28 (viz obr. 31).

Nejvyšší hladiny PBDE byly detekovány ve vzorcích sedimentů odebraných v lokalitách řeky Labe, Lužické Nisy a v sedimentační nádrži v Lamperticích (viz obr. 32). Tyto lokality budou dále podrobně diskutovány. Z porovnání nálezů PBDE v těchto kontaminovaných lokalitách se hodnoty pohybovaly 100–200× výše ve srovnání s ostatními lokalitami. Současně v nich byly detekovány velmi vysoké koncentrace BDE 209 a nejvyšší hladiny HBCD, které jsou však ve srovnání s maximálními nálezy PBDE přibližně 100× nižší. Mezi další lokality, které jsou zatíženy HBCD, patří oblast Přemýšlenského potoka nad zdrojem (30,2 µg/kg sušiny) a Kralupy nad zdrojem (23,5 µg/kg sušiny). Ve vzorcích sedimentů odebraných z těchto lokalit byly naopak koncentrace PBDE a TBBPA velmi nízké, nebo pod LOQ. Nálezy TBBPA se pohybovaly v rozmezí 3,2–17,7 µg/kg sušiny a nejvyšší hladiny byly na rozdíl od koncentrací PBDE a HBCD detekovány v Uherském Hradišti na řece Moravě a v Kralupech nad Vltavou.



Obrázek 31 Počet pozitivních vzorků sedimentu pro daný analyt (%), n=32

V obr. 32 nejsou uvedeny nálezy pro lokality: Bílina (Trmice), Kyselá voda (České Budějovice), Kamenný potok (Chotěboř), Polička (Břidličná), Lichnovský potok (Lichnov), Marchánka (Vyškov) a Dyje (Břeclav). V sedimentu těchto lokalit BFR detekovány nebyly, nebo jejich koncentrace byly velmi nízké v rozmezí 0,1–5,8 µg/kg sušiny.

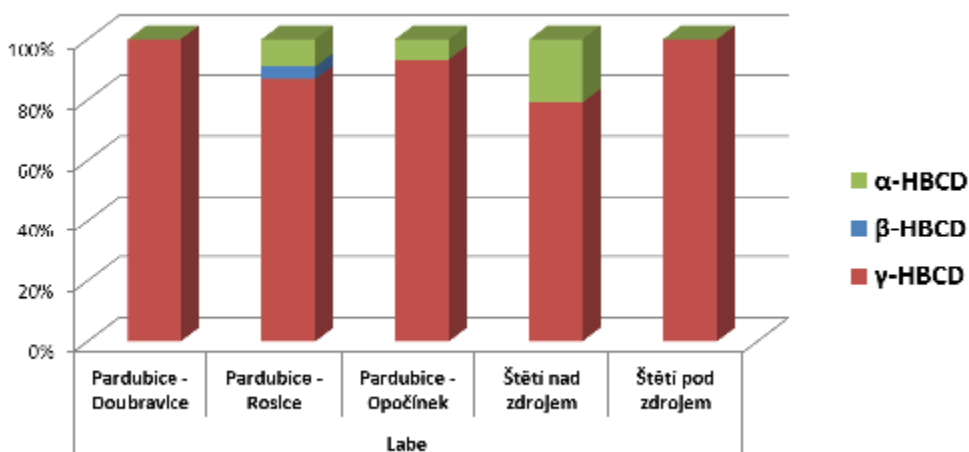


Obrázek 32 Celkové kontaminace sedimentu ve sledovaných lokalitách, vyjádřené jako hodnota ΣPBDE, ΣHBCD a TBBPA v pozitivních vzorcích (µg/kg sušiny)

4.2.1 Řeka Labe

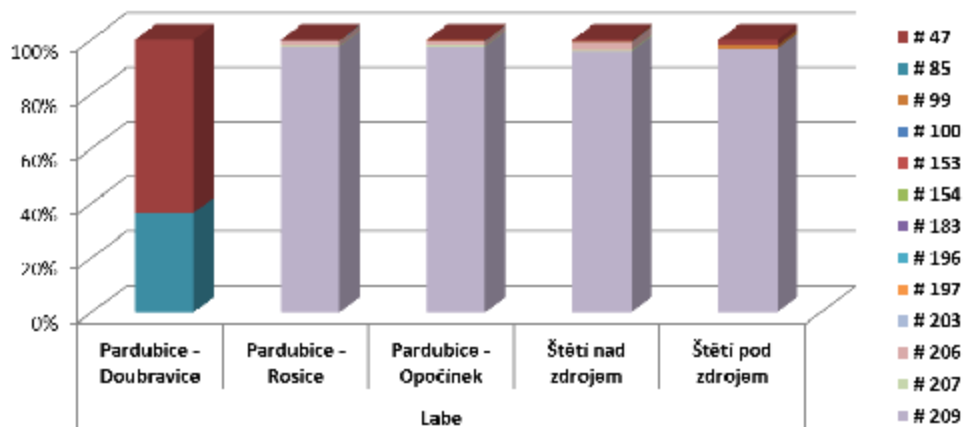
V případě řeky Labe byly odebrány vzorky ze dvou oblastí: Pardubice a Štětí. Nejvyšší koncentrace PBDE v první uvedené oblasti byla stanovena v lokalitě Rosice (446,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny), a pro druhou uvedenou oblast nejvyšší nález PBDE ve Štětí nad zdrojem (Počeplice) byl 32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny. Nálezy HBCD se pohybovaly v rozmezí 0,5–13,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny. Koncentrace sumy PBDE bez BDE 209 byly v rozmezí 0,2–11,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny a jsou srovnatelné s hladinami HBCD (obr. 32). V lokalitě Štětí byl také odloven a testován cejn velký, ve kterém byly stanoveny velmi vysoké hladiny BFR (kap. 3.2.1).

Ze zastoupení jednotlivých izomerů HBCD vyplývá, že nejvyšší podíl tvořil izomer γ > α > β (obr. 33). Tento profil odpovídá zastoupení izomerů v komerčně vyráběných směsích HBCD. I v ostatních lokalitách bylo relativní zastoupení jednotlivých izomerů HBCD podobné, a proto nebudou dále diskutovány. Nízká rozpustnost ve vodě a dobrá odolnost vůči degradaci v přírodě předurčuje HBCD k hromadění v sedimentech. Tento profil je zcela odlišný od zastoupení izomerů HBCD v rybách, což bylo již odůvodněno dříve (kap. 3.2.1).



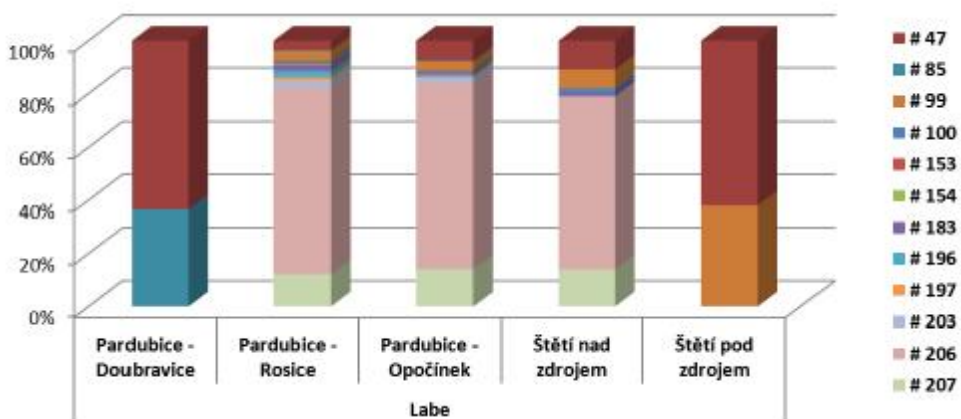
Obrázek 33 Profil izomerů HBCD ve vzorcích sedimentu z řeky Labe

Z porovnání profilu jednotlivých kongenerů PBDE v rámci různých lokalit řeky Labe vyplývá, že nejvíce zastoupeným kongenerem je BDE 209, který ve většině vzorků sedimentů tvořil podíl větší než 96 % (obr. 34). Zcela odlišný je profil kongenerů PBDE v Doubravicích (v potoce Velká strouha), kde BDE 209 detekován nebyl a majoritní byly nížebromované kongenery BDE 47 a BDE 85.



Obrázek 34 Profil kongenerů PBDE ve vzorcích sedimentu z řeky Labe

Pro posouzení zastoupení i jiných kongenerů PBDE ve vzorcích sedimentů, obr. 35 zobrazuje profil kongenerů bez BDE 209. Zastoupení kongenerů je mezi vzorky odlišné, mezi další významně zastoupené kongenery patří BDE 206, BDE 207 a v lokalitě Štětí pod zdrojem kongener BDE 197.



Obrázek 35 Profil kongenerů PBDE (bez BDE 209) ve vzorcích sedimentu z řeky Labe

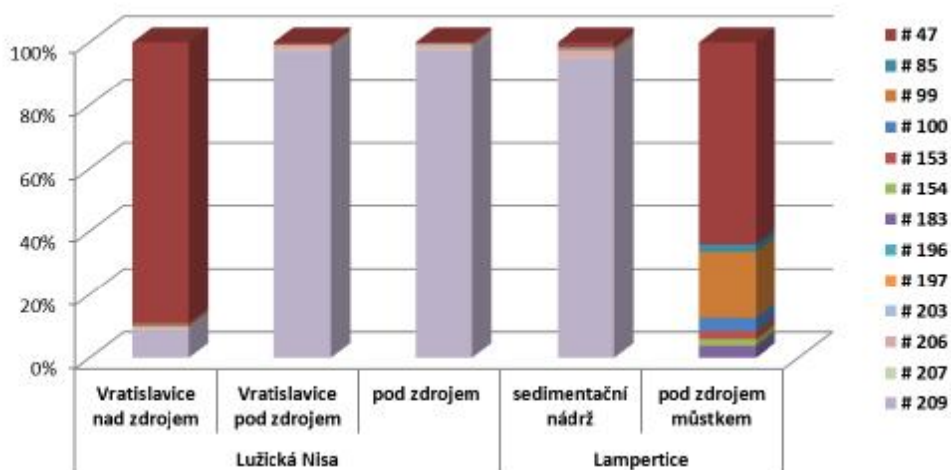
4.2.2 Lužická Nisa a Lampertice

Mezi další lokality, kde byly detekovány PBDE a HBCD ve vysokých hladinách, patří oblasti Lužické Nisy a Lampertic. Koncentrace PBDE se pohybovaly v první uvedené lokalitě v rozmezí od 69,9–489,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny, pro HBCD v rozmezí 1,5–37,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny. V oblasti Liberce pod zdrojem byla detekovaná nejvyšší koncentrace PBDE ze všech vzorků, jsou hladiny HBCD přibližně 15 \times nižší a TBBPA 100 \times nižší. Ze srovnání nálezů PBDE ve Vratislavicích nad a Vratislavicích pod zdrojem jsou koncentrace pro první uvedenou oblast 5 \times nižší než pro druhou. Pro HBCD je trend stejný, ve Vratislavicích nad zdrojem je koncentrace 30 \times nižší (obr. 32).

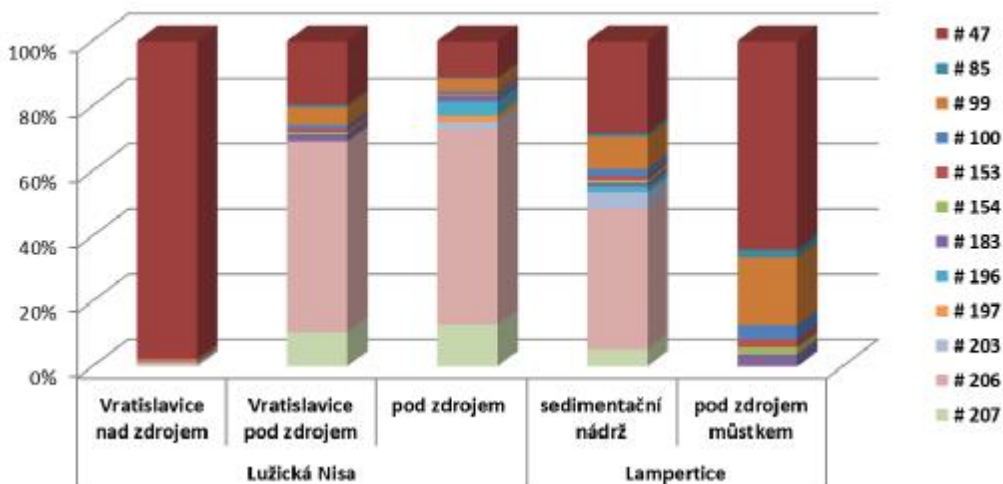
Z porovnání hladiny BFR v oblasti Lampertic vyplývá, že v sedimentační nádrži jsou pro PBDE koncentrace 225,8 a pro HBCD 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sušiny. V lokalitě Lampertického potoka

pod můstkem (v Lamperticích) jsou hladiny těchto látek minimální (0,7–2 µg/kg sušiny).

Profil kongenerů PBDE poukazuje na značnou variabilitu jejich nálezů, a to především BDE 209, v rámci různých lokalit Lužické Nisy a Lampertického potoka. Výrazný je rozdíl v zastoupení kongenerů v sedimentu z Vratislavic nad zdrojem, kde je dominantní kongener BDE 47, a Vratislavic pod zdrojem, kde více než 94 % celkové sumy PBDE tvořil dekabromovaný kongener BDE 209 (obr. 36). Z podrobnějšího pohledu na zastoupení kongenerů PBDE bez BDE 209, který je ve většině vzorků majoritní, vyplývá, že mezi další významně zastoupené kongenery patří BDE 206, BDE 207, BDE 197 a BDE 47 (obr. 37).



Obrázek 36 Profil kongenerů PBDE v sedimentu z Lužické Nisy a Lampertic



Obrázek 37 Profil kongenerů PBDE (bez BDE 209) v sedimentu z Lužické Nisy a Lampertic

4.2.3 Porovnání hladin BFR stanovených v sedimentech s jinými studii

V posledních letech byl Ústav chemie a analýzy, VŠCHT Praha, součástí projektu BIOBROM (financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy), jehož cílem bylo analyzovat vzorky říčních sedimentů a odpadních kalů z čistíren odpadních vod pro posouzení zátěže vodního ekosystému ČR na obsah BFR. Kongener BDE 209 byl dominantní ve většině vzorků a jeho podíl činil až 96 % z celkového nálezu PBDE. Jako nejvíce zatížené sedimenty byly identifikovány vzorky z Klatov (266 µg/kg sušiny) a Plzně (117 µg/kg sušiny). Koncentrace sumy 10 kongenerů PBDE (bez BDE 209) v těchto lokalitách byla 35, resp. 50 µg/kg sušiny. Tyto nálezy jsou srovnatelné s výsledky této studie. Maximální hladiny HBCD v říčním sedimentu nepřekročily koncentraci 15 µg/kg sušiny. Nejvyšší nálezy HBCD současné studie nebyly vyšší než 39 µg/kg sušiny.

V současné době, stejně jako v případě studií monitorujících výskyt BFR v rybách v řekách ČR, neexistují informace o hladinách TBBPA v sedimentech.

5 ZÁVĚR

Celkem bylo analyzováno 72 kusů různých druhů ryb a 32 sedimentů z různých lokalit ČR s cílem získat údaje o zatížení životního prostředí, především vodního ekosystému perfluorovanými a bromovanými látkami, kdy byly cíleně vzorkovány místa v blízkosti potenciálních zdrojů kontaminace.

5.1 PFC

Nejvyšší hladiny sledovaných PFC byly detekovány ve vzorcích ryb odlovených v řece Bílině v Ústí nad Labem (pod zdrojem). Vysoké koncentrace PFC byly také nalezeny u ryb z lokality řeky Moravy v Uherském Hradišti (Čerták–slepé rameno), Lužické Nisy v Liberci nebo ve Vltavě v Praze-Holešovicích. Naopak nízké hladiny PFC byly stanoveny ve vzorcích ryb odchycených v řece Dyji v Břeclavi, Labi ve Štětí, v Moravě v Uherském Hradišti a v Pohránovském rybníku. PFOS se vyskytoval na výrazně vyšších hladinách v rozmezí 0,6–713,8 $\mu\text{g/kg}$ rybí svaloviny v porovnání s dalšími sledovanými polutanty PFCA, (0,1–44,9 $\mu\text{g/kg}$ svaloviny) a FOSA (0,1–46,3 $\mu\text{g/kg}$ svaloviny). V porovnání se studií z loňského roku jsou hladiny kontaminace PFC v naší studii vyšší. Důvodem může být výběr lokalit, kdy byly spíše vybírány místa odchytu v blízkosti potenciálních zdrojů PFC.

Nálezy PFC u sedimentů jsou nižší než v rybí svalovině. Nejvyšší hladiny byly detekovány ve vzorku odebraném ze sedimentační nádrže v Lamperticích. Zdroje vysoké koncentrace PFC byly také nalezeny u sedimentů z lokality řeky Bíliny v Ústí nad Labem, Labe v Pardubicích a Vltavy v Praze-Holešovicích. Naopak žádná kontaminace nebyla zjištěna u vzorků sedimentů odebraných v Kyselé vodě poblíž Českých Budějovicích, v potoce Polička v Břidličné, v Lichnovském potoce v Lichnově a v Marchánce ve Vyškově. PFOS se vyskytoval na hladinách 0,2–17,7 $\mu\text{g/kg}$ sušiny, jednotlivé PFCA v rozmezí 0,1–5,1 $\mu\text{g/kg}$ sušiny a FOSA 0,2–1,4 $\mu\text{g/kg}$ sušiny. Lokalita nejvíce zatížená perfluorokarboxylovými kyselinami je řeka Labe v Pardubicích. Analyt PFOA se oproti ostatním PFCA vyskytuje v minoritním množství a byl detekován pouze ve dvou vzorcích sedimentů. Při porovnání hladin PFC v sedimentech z českých a moravských řek se studii provedenými v jiných státech, patří tyto nálezy spíše k nižším až průměrným a nebylo u nás zaznamenáno výrazně vysoké zatížení vodního ekosystému jako např. v USA.

5.2 BFR

Nejvyšší hladiny sledovaných BFR byly detekovány ve vzorcích ryb odlovených v řece Labi (Štětí), Bílině (v Ústí nad Labem pod zdrojem) a v Lužické Nise (Liberec). Naopak nízké nálezy byly detekovány ve vzorcích ryb odchycených v řece Dyji, Moravě, Vltavě a Pohránovském rybníku. Kongener BDE 47 byl detekován ve všech vzorcích a ve většině z nich tvořil více než 60 % celkové sumy PBDE. Výjimkou byly dravé ryby (pstruh duhový, okoun říční a lipan podhorní), kde byl obsah BDE 47 srovnatelný s BDE 99. Kongener BDE 47 se vyskytoval ve výrazně vyšších hladinách v rozmezí 0,01–23,4 $\mu\text{g/kg}$ svaloviny ve srovnání s dalšími detekovanými kontaminanty: ostatní kongenery PBDE (# 28, 49, 66, 85, 89, 100,

153, 154 a 183) 0,01–3,6 µg/kg svaloviny, izomery HBCD 0,01–11,5 µg/kg svaloviny a TBBPA 0,1–4,4 µg/kg svaloviny. V porovnání se studii z ložských let jsou hladiny kontaminace vodního ekosystému ČR bromovanými polutanty s aktuální studií srovnatelné.

Nálezy BFR u sedimentů jsou výrazně vyšší než v rybí svalovině. Celkovou sumu PBDE výrazně navyšují hladiny kongeneru BDE 209, protože tato látka má výraznou afinitu k pevným částicím a v sedimentech se velmi snadno kumuluje. Nejvyšší hladiny PBDE byly detekovány ve vzorku z Lužické Nisy v Liberci (pod zdrojem). Zdroj vysoké koncentrace PBDE byl nalezen u sedimentů z řeky Labe v Pardubicích (Rosice a Opočíněk), z Lužické Nisy ve Vratislavicích a z Lampertic – sedimentační nádrže, kde se celkové hladiny PBDE pohybovaly v rozmezí 225,8–489,5 µg/kg sušiny a kongener BDE 209 tvořil více než 94 % celkové sumy PBDE. Mezi lokality, kde byl detekován HBCD v nejvyšších koncentracích (23,5–40 µg/kg sušiny), patří vedle výše zmiňovaných oblastí i Přemyslský potok nad zdrojem a Kralupy nad zdrojem řeky Vltavy. TBBPA bylo stanoveno v nejvyšších hladinách ve vzorku sedimentu z řeky Moravy v lokalitě Uherské Hradiště nad (17,7 µg/kg sušiny). Při porovnání hladin BFR v sedimentech se studií v rámci projektu BIOBROM, jsou aktuální výsledky s nimi srovnatelné, přičemž byl prvně proveden i monitoring výskytu TBBPA ve vzorcích sedimentu a ryb významných moravských a českých řek.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- ¹ A. A. Jensen, P. B. Poulsen, R. Bossi (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents Survey of Chemical Substances in Consumer Products 99
- ² D. Herzke, M. Schlabach, E. Mariussen, H. Uggerud, E. Heimstad (2007): Literature survey of polyfluorinated organic compounds, phosphor containing flame retardants, 3-nitrobenzanthrone, organic tin compounds, platinum and silver, Universita NILU
- ³ A. M. Becker (2008): Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in an Aquatic Ecosystem - Distribution and Fate, University of Bayreuth Chair of Environmental Chemistry and Ecotoxicology.
- ⁴ Perfluorinated substances and their uses in Sweden (2006): SWEDISH CHEMICALS AGENCY.
- ⁵ Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Dossier prepared in support for a nomination of PFOS to the UN-ECE LRTAP Protocol and the Stockholm Convention (2004), Swedish Chemicals Inspectorate (KemI), Swedish EPA.
- ⁶ A. Walters, D. Santillo (2006): Uses of Perfluorinated Substances, Greenpeace Research Laboratories Technical Note 06/2006.
- ⁷ [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/nove_latky_prilohy_umluvy/\\$FILE/oer-nominovanePOPs-20081120.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/nove_latky_prilohy_umluvy/$FILE/oer-nominovanePOPs-20081120.pdf).
- ⁸ L. D. Gobbo, S. Tittlemier, M. Diamond, K. Pepper, B. Tague, F. Yeudall, L. Vanderlinder (2008): Cooking Decreases Observed Perfluorinated Compound Concentrations in Fish, *J. Agric. Food Chem.*, 56: 7551 – 7559.
- ⁹ <http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx>.
- ¹⁰ <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:068:0022:0023:EN:PDF>.
- ¹¹ Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain (2008), *The EFSA Journal*, 653: 1 – 131.
- ¹² <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/hazardous/sites/washington/lakeelmo/envaluenvir.pdf>
- ¹³ K. Hájková, M. Tomaniová, J. Hajšlová (2004): Perfluorované perzistentní kontaminanty v potravních řetězcích, VŠCHT Praha.
- ¹⁴ Y. Wei, X. Shi, H. Zhang, J. Wang, B. Zhou, J. Da (2009): Combined effects of polyfluorinated and perfluorinated compounds on primary cultured hepatocytes from rare minnow (*Gobiocypris rarus*) using toxicogenomic analysis, *Aq. Tox.*, 95: 27 – 36.
- ¹⁵ http://www.hpa.org.uk/web/HPAwebFile/HPAweb_C/1246260032570.
- ¹⁶ http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1211902012410.htm.
- ¹⁷ Janssen S.: Brominated Flame Retardants: Rising Levels of Concern. Health Care Without Harm, Arlington, USA, 2005.
- ¹⁸ Bromine Science and Environmental Forum, Edition September 2010, http://www.bsef.com/uploads/Documents/documents/BSEF_Deca-BDE_08-10f.pdf.
- ¹⁹ Norwegian Pollution Control Authority (SFT). 2009. Guidance on alternative flame retardants to the use of commercial pentabromodiphenylether (c-PentaBDE). SFT, Oslo, February 2009.
- ²⁰ Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen (BiPRO). 2007. Draft Management Option Dossier for commercial octabromodiphenyl ether (c-octaBDE). Study contract on "Support related to the international work on Persistent Organic Pollutants (POPs)", Service Contract ENV.D1/SER/2006/0123r, DG Environment, European Commission. 25 May 2007.
- ²¹ A. Pettersson, M. Karlsson: Analysis and toxicology of brominated flame retardants with emphasis on PBDEs, MTM 01-8-PP, Man-Technology Environment Research centre, Department of natural sciences, Orebo University, 1-55, 2001.
- ²² Bromine Science and Environmental Forum, Edition June 2009, http://www.bsef.com/uploads/Documents/documents/HBCD_factsheet.pdf.
- ²³ Bromine Science and Environmental Forum, Edition September 2010, http://www.bsef.com/uploads/doc/BSEF_TBBPA_15-10f.pdf.

- ²⁴ TBBPA EU Risk Assessment report for Health & the Environment, http://ecb.jrc.ec.europa.eu/Documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/tbbpaHHreport402.pdf
- ²⁵ IPCS (International Program on Chemical Safety). Environmental Health Criteria no. 172, TETRABROMOBISPHENOL A and DERIVATIVES. WHO, Geneva; 1995.
- ²⁶ 3M: The aerobic biodegradation of N-EtFOSE alcohol by the microbial activity present in municipal wastewater treatment sludge, Pace Analytical Services Inc. Minneapolis, Minnesota, USA, 2000.
- ²⁷ M. Papež, O. Lacina, D. Lanková, J. Pulkrabová, J. Hajšlová (2011): 'Nové' organohalogenové kontaminanty ve vodním ekosystému. *Chem. listy*, 105: 51 – 54.
- ²⁸ Haukas M., Hylland K., Nygard T., Berge J.A., Mariussen E (2010): Diastereomer-specific Bioaccumulation of Hexabromocyclododecane (HBCD) in Coastal Food Web, Western Norway. *Science of the Total Environment*, 408: 5910-5916.
- ²⁹ 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: 1995-1203.
- ³⁰ Pulkrabová J., Hajšlová J., Poustka J., Kazda R. (2007): Fish as Biomonitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Czech Aquatic Ecosystems: Pollution of the Elbe River Basin, *Environmental Health Perspectives*: 115, 28-34.
- ³¹ F. M. Hekster, P. de Voogt (2002): Perfluoroalkylated substances—Aquatic environmental assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043.
- ³² B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle: Fluorinated organics in the biosphere (1997): *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2445-2454.
- ³³ K. Kannan, J. Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J. F. Gorzelany, K. J. Hansen, P. D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J. P. Giesy (2001): Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 1593 – 1598.
- ³⁴ 3M: Soil adsorption/desorption study of potassium perfluorooctanesulfonate (PFOS), 3M Environmental laboratory, St. Paul, Minnesota, USA, 2001.
- ³⁵ M. Houde, T. A. D. Bujas, J. Small, R. Wells, P. A. Fair, G. D. Bossart, K. R. Solomon, D. C. G. Muir (2006): Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottle-nose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 4138 – 4144.
- ³⁶ H. Nakata, K. Kannan, T. Nasu, H. S. Cho, A. Takemura (2006): Perfluorinated Contaminants in Sediments and Aquatic Organisms Collected from the Shallow Water and Tidal Flat Areas of the Ariake Sea, Japan: Environmental Fate of Perfluorooctane Sulfonate in Aquatic Ecosystems. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 4916 – 4921.
- ³⁷ R. Alzaga, C. Salgado - Petinal, E. Jover, J. M. Bayona (2005): Development of a Procedure for the Determination of Perfluorocarboxylic Acids in Sediments by Pressurized Fluid Extraction, Headspace Solid-Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometric Determination. *J. Chrom. A*, 1083: 1 – 6.
- ³⁸ C. P. Higgins, R. G. Luthy (2006): Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 7251 – 7256.
- ³⁹ K. Senthilkumar, E. Ohi, K. Sajwan, T. Takasuga, K. Kannan (2007): Perfluorinated Compounds in River Water, River Sediment, Market Fish, and Wildlife Samples from Japan. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 79:427 – 431.
- ⁴⁰ N. L. Stock, V. I. Furdui, D. C. G. Muir, S. A. Mabury (2007): Perfluoroalkyl Contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of Atmospheric Transport and Local Contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 3529 – 3536.