

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Fakulta rybářství a ochrany vod

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Bakalářská práce

**Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků PAU
ve vodním ekosystému řeky Jang-c'-t'iang. Porovnání dat
z pasivních vzorkovačů SPMD s literárními údaji.**

Autor: Kristýna Hemerková

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Roman Grabic, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce: MSc. Olga Koba

Studijní program a obor: Ekologie a ochrana prostředí, Ochrana vod

Forma studia: Prezenční

Ročník: 4.

České Budějovice, 2016

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácení podobě. Zveřejnění probíhá elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedených ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

Datum:

Podpis studenta:

Na tomto místě je mou milou společenskou povinností poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce doc. Mgr. Romanu Grabicovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a metodické vedení práce. Dále děkuji MSc. Oksaně Golovko, Ph.D. a laborantce Pavle Simandlové z Laboratoře environmentální chemie a biochemie za vstřícnou pomoc během přípravy vzorků. Rovněž děkuji mé konzultantce MSc. Olze Kobě za obětavou pomoc s analýzou vzorků a se zpracováním získaných dat.

Dále bych chtěla poděkovat svým přátelům za psychickou podporu během studia.

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
Fakulta rybnářství a ochrany vod
Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kristýna HEMERKOVÁ**
Osobní číslo: **V12B011P**
Studijní program: **B1601 Ekologie a ochrana prostředí**
Studijní obor: **Ochrana vod**
Název tématu: **Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků PAU ve vodním ekosystému řeky Jang-c'-ťiang. Porovnání dat z pasivních vzorkovačů SPMD s literárními údaji.**
Zadávající katedra: **Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

V roce 2013 bylo provedeno vzorkování středního toku řeky Jang-c'-ťiang pasivními vzorkovači SPMD. Jde o unikátní soubor vzorků, které popisují kontaminaci tohoto úseku řeky od přehrady Tři soutěsky až po zaústění jezera Pojang.

Cílem práce je zpracovat výsledky analýz polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) a eventuálně jejich methylovaných homologů v SPMD vzorkovačích a obdržaná data pak porovnat s literárními údaji (získanými stejným postupem) jak pro asijské, tak i pro evropské či další světové lokality.

Během řešení práce budou provedeny GC/MS/MS analýzy extrahovaných vzorkovačů. Naměřená data budou zpracována a koncentrace naměřené v SPMD budou přepočítány na koncentrace ve vodě. Bude vyhodnocena změna koncentrací PAH na podélném profilu řeky Jang-c'-ťiang a také případné změny v zastoupení jednotlivých kongenerů. Tyto výsledky pak budou porovnány s výsledky literární rešerše zaměřené na koncentrace PAH a jejich homologů ve vodě (vzorkované pomocí SPMD vzorkovačů).

Rozsah grafických prací: **4-7 tabulek a grafů**

Rozsah pracovní zprávy: **20-30 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Huckins, J., Petty, J.D., Booij, K. 2006. Monitors of Organic Chemicals in the Environment-Semipermeable Membrane Devices. Springer.

ISBN-10:0-387-29077-X. 223 s.

Li, M.J., et al. (2012) Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. J. Chromatogr. A., 1233: 126-136 s.

Grabic, R., Jurcikova, J., Tomsejova, S., Ocelka, T., Halirova, J., Hypr, D., Kodes, V., 2010. Passive Sampling Methods for Monitoring Endocrine Disruptors in the Svratka and Svitava Rivers in the Czech Republic.

Environmental Toxicology and Chemistry 29: 550-555 s.

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Roman Grabic, Ph.D.

Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Konzultant bakalářské práce:

MSc. Olga Koba

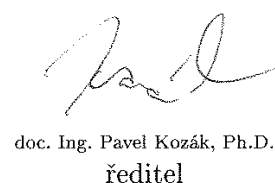
Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický

Datum zadání bakalářské práce: **14. února 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. dubna 2015**


prof. Ing. Otomar Linhart, DrSc.
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
FAKULTA RYBÁŘSTVÍ A OCHRANY VOD
Zátiší 728/II
389 25 Vodňany (2)


doc. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.
ředitel

V Českých Budějovicích dne 14. února 2014

Obsah

1. Úvod	7
2. Literární přehled	8
2.1. Polycyklické aromatické uhlovodíky.....	8
2.1.1. Vznik a transport PAU do vody.....	8
2.1.2. Vlastnosti a distribuce ve vodním prostředí	9
2.1.3. Monitorování výskytu PAU	10
2.2. Pasivní vzorkování	11
2.2.1. Vzorkovače SPMD	12
2.3. Stanovení PAU pomocí GC-MS/MS	13
2.4. Řeka Jang-c'-t'iang	14
2.4.1. Přehrada Tři soutěsky	14
3. Materiál a metodika	16
3.1. Odběr vzorků	16
3.2. Extrakce a příprava vzorků na analýzu.....	17
3.3. Instrumentální analýza	18
3.4. Výpočet koncentrací	19
4. Výsledky a diskuze	20
4.1. Změny koncentrací PAU na podélném profilu	20
4.1.1. Změny v zastoupení PAU	22
4.1.2. Analýza zdrojů PAU	24
4.2. Změny koncentrací PAU během roku	26
4.2.1. Změny v zastoupení PAU	27
4.2.2. Analýza zdrojů PAU	27
4.3. Porovnání koncentrací PAU ve středním toku Jang-c'-t'iang s evropskými řekami	28
5. Závěr	30
6. Seznam použité literatury	31
7. Přílohy	38
8. Souhrn	48
9. Abstract	49

1. Úvod

Dnešní společnost je závislá na široké škále chemických látek, jako jsou pohonné hmoty, plasty, biocidy a léčiva. Určitý životní standard, který si pomocí nich udržujeme, má však svou cenu. Mnohé z těchto látek, které se nevyhnutelně dostávají do životního prostředí, představují pro ekosystémy, ale i pro lidské zdraví hrozbu. Je proto nezbytné jejich výskyt v prostředí sledovat (Huckins a kol., 2006).

Některé z polycyklických aromatických uhlovodíků a jejich derivátů jsou karcinogenní a mutagenní (Akcha a kol., 2003; Talaska a kol., 2014) nebo jsou z těchto vlastností podezřelé. Dále byla u nich pozorována embryotoxicita (Barron a kol., 2004) i imunopresivní působení (Carlson a kol., 2004). Ve vodě se vyskytují ve velmi nízkých koncentracích, ale jak bude dále v této práci rozvedeno, na jejich vzorkování jsou vhodné pasivní vzorkovače SPMD. Obecně během expozice pasivních vzorkovačů ve vodním prostředí dochází ke kontinuální extrakci sledovaných látek a kumuluje se v nich biodostupný rozpustný podíl (Vrana a kol., 2005). Obvykle se pasivními vzorkovači také dosahuje nižších detekčních limitů díky zpracování většího objemu vzorkované sloučeniny (Pampanin a Sydnese, 2013). Další jejich předností oproti diskrétním bodovým odběrům je to, že poskytují souvislý obraz kvality vodního prostředí (Vrana a kol., 2005).

V roce 2013 bylo vědeckými pracovníky z Výzkumného ústavu rybářského a hydrobiologického ve Vodňanech ve spolupráci s dalšími pracovníky z Čínské akademie rybářských věd ve Wuhanu provedeno vzorkování středního toku řeky Jang-c'-t'iang pasivními vzorkovači. Získaný soubor vzorků popisuje znečištění tohoto úseku řeky od přehrady Tři soutěsky až po zaústění jezera Poyang. Cílem této práce bylo zpracovat výsledky analýz polycyklických aromatických uhlovodíků v SPMD vzorkovačích a obdržaná data poté porovnat s literárními údaji získanými stejným postupem (tzn. rovněž ze vzorkování pomocí SPMD vzorkovačů), jak pro asijské, tak i evropské či další světové lokality.

2. Literární přehled

2.1. Polycyklické aromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky („polyaromáty“, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - PAHs*, dále jako PAU) jsou, jak již jejich název napovídá, organické sloučeniny uhlíku a vodíku složené ze dvou nebo více aromatických kondenzovaných jader (Rulík a kol., 2010). Mohou mít celou řadu substituentů, jako jsou alkyl, nitro a amino skupiny. V jejich aromatickém systému také mohou být začleněny atomy dusíku, síry a kyslíku (Pampanin a Sydnes, 2013).

V čisté podobě se jedná o tuhé látky, které bývají bezbarvé, bílé, ale i světle žlutozelené. PAU se v prostředí nevyskytují jednotlivě, ale bývají nalézány ve směsích dvou nebo více sloučenin (US Environmental Protection Agency, 2008).

2.1.1. Vznik a transport PAU do vody

Obecně se uvádí, že PAU jsou látky znečišťující životní prostředí, které vznikají především spalovacími procesy. Po vystavení směsi organických látek obsahujících uhlík a vodík teplotám vyšším než 700 °C (podmínkám pyrolýzy – pyrogenické zdroje), případně podmínkám nedokonalého spalování, dochází ke tvorbě nestabilních molekul, které jsou prekurzory PAU. Zpětně se při 500-800 °C rekombinují na stabilní PAU. Jejich zdrojem je tedy automobilová doprava a spalování uhlí, plynu, dřeva a odpadu (Blahová, 2014). Vzniklé PAU se nasorbují na malé polévaté částice jako je popílek nebo saze a takto mohou být přeneseny atmosférou i na značnou vzdálenost od zdroje. Do vodního prostředí se poté dostanou přímým spadem (suchá depozice) nebo jsou strženy srážkami (mokrý depozice) (Rulík a kol., 2010). Rovněž se mohou do vody dostat přímo během přepravy a zpracovávání fosilních paliv, které PAU přirozeně obsahují (petrogenické zdroje). Dále povrchovým smyvem z urbanizovaných ploch a z výpustí průmyslových i komunálních odpadních vod (Latimer a Zheng, 2003). Co se týče obecně životního prostředí, často se označují jako všudypřítomné. Zpravidla je ve výsledku větší výskyt PAU v blízkosti měst a jejich koncentrace koreluje právě s manipulací a se spalováním fosilních paliv (Blahova a kol., 2014).

PAU přímo z fosilních paliv mají nízkou molární hmotnost (jsou dvou- až tříjaderné). Nízkomolární PAU rovněž vznikají během spalování za nižších teplot např.

během hoření dřeva. Zatímco při spalování za vyšších teplot, jako je spalování paliv v motorech, vznikají PAU o vyšší molární hmotnosti (čtyř- až pětijaderné). Protože se PAU nachází ve směsích, může poměrné zastoupení sloučenin napovědět, z jakého zdroje pochází (Tobiszewski a Namieśnik, 2012).

PAU mohou být i přirozeného původu. Vznikají během požárů, sopečných erupcí nebo i přírodními biologickými procesy jako je biosyntéza řas, vodních rostlin a bakterií (Lv a kol., 2014). Naopak to mohou být také produkty metabolismu některých bakterií a fytoplanktonu (Rulík a kol., 2010). Člověk PAU ale také cíleně vyrábí a používá k výrobě barev, plastů a pesticidů (US Environmental Protection Agency, 2008).

2.1.2. Vlastnosti a distribuce ve vodním prostředí

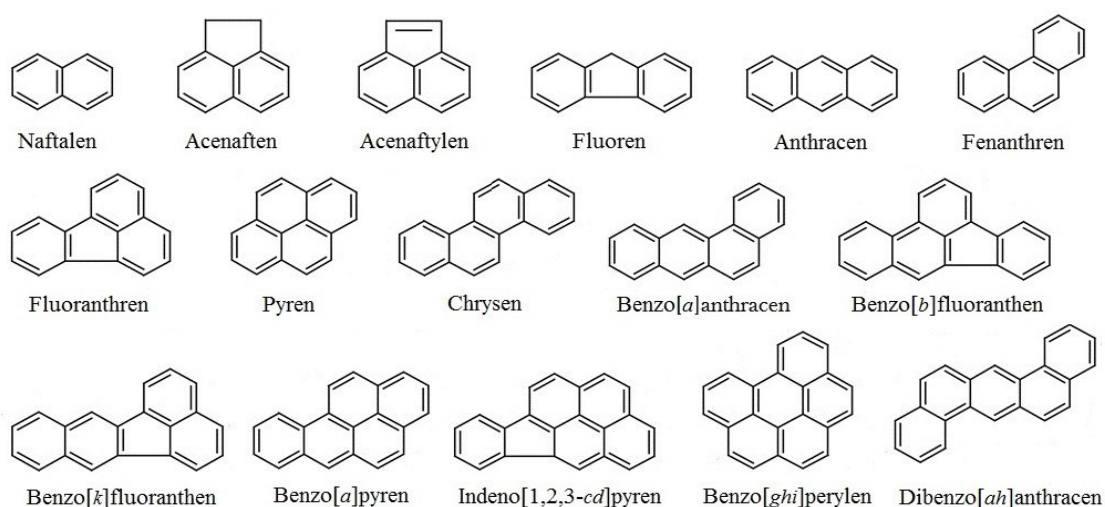
Chování a distribuce PAU ve vodním prostředí závisí na jejich molární hmotnosti. S jejím vzrůstem klesá rozpustnost ve vodě. Obecně lze konstatovat, že jsou rozpustné jen velmi málo až téměř nerozpustné. Spolu s molární hmotností naopak vzrůstá jejich lipofilicita (Rulík a kol., 2010; Blahová, 2014). Jsou relativně netěkavé (dibenzo[*ah*]anthracen) až těkavé (naftalen), opět v závislosti na molární hmotnosti – s jejím vzrůstem těkavost klesá (Latimer a Zheng, 2003). PAU mají výraznou afinitu k adsorpci na povrchu pevných částic. Jejich rozklad v životním prostředí je velmi pomalý, často se chovají až perzistentně. Takže postupnou kumulací vzniká v sedimentech až o několik řádů vyšší koncentrace než ve vodě (Rulík a kol., 2010; Karacik a kol., 2013; Blahová, 2014).

Ve vodním prostředí podléhají různým transformačním dějům. Protože PAU silně absorbují světlo ve viditelné a blízké ultrafialové části spektra, patří fotochemické reakce k jejich hlavním způsobům degradace. Během fotolýzy, ale může docházet ke vzniku sloučenin, které jsou více toxické a mutagenní než ty původní. Dalším způsobem degradace je chemická oxidace, jejíž rychlost je závislá na koncentraci kyslíku a dalších oxidačních činidel, stejně tak biotransformace probíhá mnohem rychleji v aerobních podmínkách (Świetlik a kol., 2002; Blahová, 2014). Poločas rozpadu nízkomolárních PAU ve vodě se pohybuje v řádu dní. Vysokomolární analogy pak mohou vykazovat poločas rozpadu až v řádu měsíců, ale i let (Tansel a kol., 2011).

Do těl vodních organismů se PAU dostanou při pozření kontaminovaného sedimentu či potravy nebo pasivní difúzí přes žábry a povrch těla. U většiny vodních organismů (Akcha a kol., 2003) i člověka (Talaska a kol., 2014) jsou rychle metabolizovány na ve vodě mnohem rozpustnější sloučeniny (hydroxyPAU) a vyloučeny z těla. Z toxikologického hlediska jsou ale nebezpečné metabolity, které vznikají během detoxikace. Vzniklé meziprodukty jsou vysoce reaktivní a mohou vytvářet vazby s důležitými makromolekulami, jako jsou bílkoviny, lipidy, RNA nebo DNA. Vyšší výskyt takových vazeb zvyšuje riziko mutace buněk (Akcha a kol., 2003, Talaska a kol., 2014).

2.1.3. Monitorování výskytu PAU

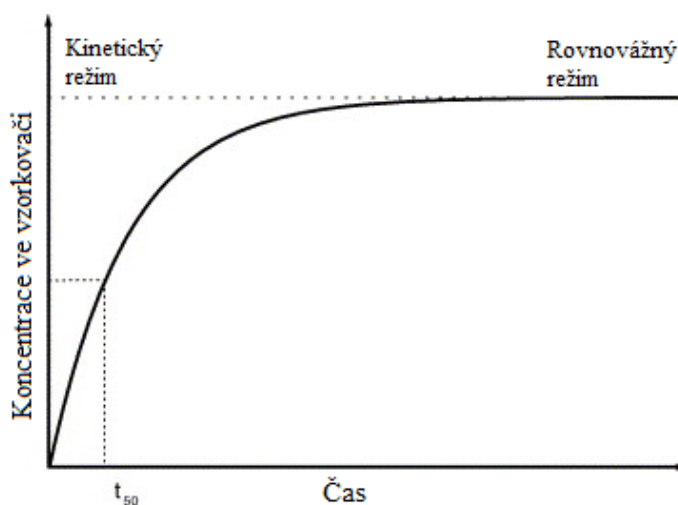
Polyaromatických organických sloučenin jsou popsány stovky. Z hlediska kontaminace životního prostředí jsou sledovány především ty se dvěma až šesti benzenovými jádry. Studie zaměřené na hodnocení míry kontaminace prostředí PAU se proto zabývají jen vybranými z nich (Yan a kol., 2004, Wang a kol., 2009; Khadhar a kol., 2014). Agentura pro životní prostředí (*US Environmental Protection Agency*) a Evropská unie určily 16 PAU jako prioritní polutanty, které je potřeba v prostředí sledovat. Jedná se o naftalen, acenaften, acenaftylen, fluoren, anthracen, fenanthren, fluoranthren, pyren, chrysen, benzo[*a*]anthracen, benzo[*b*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren, benzo[*a*]pyren, indeno[1,2,3-*cd*]pyren, benzo[*ghi*]perylene a dibenzo[*ah*]anthracen (Khadhar a kol., 2010; Blahová, 2014). Jejich strukturální vzorce viz obr. 1. U těchto sloučenin byly potvrzeny toxické účinky na savce a vodní organismy (Akcha a kol., 2003).



Obr. 1: Strukturální vzorce prioritních PAU (Yan a kol., 2004, upraveno)

2.2. Pasivní vzorkování

Pasivní vzorkování lze v jeho nejširším smyslu definovat jako vzorkovací metodu založenou na volném toku molekul analytu ze vzorkovaného média do přijímací fáze ve vzorkovacím zařízení. Tok molekul je výsledkem rozdílu mezi chemickým potenciálem analytu v těchto dvou médiích. Pasivní difúze molekul analytu z jednoho média do druhého trvá do dosažení rovnováhy v systému, nebo dokud není vzorkování ukončeno (Vrana a kol., 2005; Kot-Wasik a kol., 2007). Z popsaného principu vyplývá, že pasivní vzorkovače kombinují vzorkování, selektivní izolaci analytu, prekoncentraci a v některých případech i konzervování vzorku v jediném kroku (Vrana a kol., 2005). Výsledné zachycené množství analytu závisí na době vzorkování, koncentraci analytu ve vzorkovaném médiu a na rychlosti vzorkování (vzorkovací konstantě). Průběh vzorkování lze u všech typů pasivních vzorkovačů rozdělit na vzorkování v kinetickém režimu a rovnovážné vzorkování (grafické znázornění viz obr. 2). Během první zmíněné části vzorkování je množství analytu lineárně závislé na délce vzorkování do tzv. poločasu vzorkování (t_{50}). Poté funkce vyjadřující tuto závislost přechází v logaritmickou (Grabic, 2014).



Obr. 2: Průběh pasivního vzorkování (Vrana a kol., 2005, upraveno)

Vzorkovací rychlost R_s (*Sampling Rate*) neboli v případě vzorkování vodního prostředí objem vody, který byl vzorkovačem vyextrahován během daného času, závisí nejen na fyzikálně-chemických vlastnostech vzorkované sloučeniny, ale také na vlastnostech média (teplota a rychlost proudění vody). Dalším environmentálním vlivem je nárůst biofilmu na povrchu vzorkovače (Esteve-Turillas a kol., 2008; Grabic, 2014).

Dále se jedná o pasivní vzorkování v tom smyslu, že v průběhu sledování dané lokality nejsou nutné další zásahy člověka. Zařízení je exponováno po delší dobu, tedy kontinuálně. Pomocí pasivních vzorkovačů se neurčuje okamžitá koncentrace dané sloučeniny (na rozdíl od bodových odběrů), ale její dlouhodobá úroveň bez vlivu krátkodobých výkyvů (Kočí a Grabic, 2008). To znamená, že lze vypočítat časově váženou průměrnou koncentraci (*Time-Weighted Average concentration - TWA*) dané sloučeniny ve sledovaném období (Grabic, 2014; Vrana a kol., 2014).

Během sledování vodního prostředí představuje vzorkovaná volně rozpuštěná forma sledovaných látek formu biodostupnou, která vstupuje do těl organismů a nevzorkují se látky sorbované na pevné částice (Kočí a Grabic, 2008). Na rozdíl od samotných organismů vzorkovače představují dobře definované médium o známé kapacitě a umožňují vzorkování sloučenin, které by byly vyloučeny z těla nebo přeměněny metabolismem (Vrana a kol., 2014).

2.2.1. Vzorkovače SPMD

Pasivní vzorkovače SPMD (*Semi Permeable Membrane Device*) sestávají z polopropustné membrány z polyethylenu o nízké hustotě – LDPE (*Low Density Polyethylene*). Standardní SPMD jsou 91,4 cm dlouhé, se šířkou membrány 2,5 cm. Samotné stěny membrány jsou široké 70-90 μm a jsou v ní přechodové kavity o průměru přibližně 1 nm. Kavity limitují velikost molekul tak, že příliš malé molekuly (např. toluen a benzen) migrují rychle a rovnovážného stavu je dosaženo v příliš krátké době. Naopak příliš velké molekuly jimi neprojdou. Samotný triolein, který je přijímací fází, přes membránu neprojde a nemůže tedy uniknout ze vzorkovače do okolí (Grabic, 2014). Triolein (1,2,3-tri-(cis-9oktadecoyl) je syntetický rybí lipid a tak celý systém v podstatě simuluje proces difúze přes biomembrány, která je rozhodující při biokoncentraci polutantů (Marrucci a kol., 2013). Membrány jsou napnuty na nerezový držák – patro, které je vloženo do ochranné klece (Kočí a kol., 2001).

Ke kompenzování environmentálních vlivů se u SPMD vzorkovačů používají tzv. referenční sloučeniny pro stanovení účinnosti vzorkování (*PRCs, Performance Reference Compounds*). Vnitřní standardy o přesně známé koncentraci se přidávají do přijímací fáze vzorkovače a postupně se vyplavují do vzorkovaného média, vody. Rychlost jejich vyplavování závisí na stejných vlivech jako vzorkovací rychlost analytu. Referenční

sloučeniny by se měly co nejvíce podobat těm vzorkovaným a zároveň by se ve vzorkovaném prostředí neměly vyskytovat (Seethapathy a kol., 2008; Lobpreis a kol., 2009).

Pomocí SPMD se vzorkují nepolární (lipofilní) organické sloučeniny s rozdělovacím koeficientem n-oktanol/voda $\log K_{OW} > 3$. Typickými sloučeninami, pro které lze používat SPMD, jsou PAU a jejich alkyl deriváty, polychlorované bifenylly (PCB), polychlorované naftaleny (PCN), organochlorované a organofosfátové pesticidy, ropné látky a další (Grabic, 2014).

2.3. Stanovení PAU pomocí GC-MS/MS

Jedná se o spojení dvou přístrojů a to plynového chromatografu (*Gas Chromatograph*) pro separaci a hmotnostního spektrometru (*Mass Spectrometer*) pro detekci a identifikaci látek ve směsi. Plynový chromatograf se používá pro ty analyty, které lze převést do plynného stavu. Kapalný vzorek se za zvýšené teploty vypaří a je proudem mobilní fáze přenesen na kolonu. Mobilní fázi představuje inertní nosný plyn. Separace probíhá na základě interakce analytů se stacionární fází (McMaster, 2008).

Hmotnostní spektrometrie je založena na interakci nabitých částic s elektrickým nebo magnetickým polem ve vakuu. Při elektronové ionizaci se molekulám analytu předá energie letícími elektrony. Takto se získá kladně nabitý radikál molekuly a jeho fragmentační spektrum. Během následného průletu kvadrupólem se ionty o určitém poměru hmotnosti a náboje (m/z) pohybují po stabilní trajektorii dále k detektoru, který zaznamenaný signál převede do digitálního formátu (Friedecký a Lemr, 2012).

Tandemový hmotnostní spektrometr sestává celkem ze tří kvadrupólů. Dva z nich pracují jako hmotnostní analyzátoři. Kvadrupól mezi nimi funguje jako kolizní cela, kde dochází ke srážkám prekurzorových iontů letících z prvního kvadrupólu s molekulami kolizního plynu. Dochází tak k jejich fragmentaci na produktové ionty, které následně vstupují do posledního kvadrupólu (Friedecký a Lemr, 2012).

Postupy využívající hmotnostní spektrometrie jsou současné době standardními metodami popsány např. Agenturou pro životní prostředí USA (*US Environmental Protection Agency, 2007*). Samotná GC-MS/MS je používána k měření PAU v různých

matricích životního prostředí – ve vodě, sedimentech (Sánchez-Avila a kol., 2011) i ve vzduchu (Callén a kol., 2013).

2.4. Řeka Jang-c'-t'iang

Pramení ve výšce 5 100 m n. m. v Tibetské náhorní plošině a se svými 6 300 km je třetí nejdelší řekou světa. Rozloha povodí Jang-c'-t'iang je $1,81 \times 10^6 \text{ km}^2$, což je téměř 20 % území Čínské lidové republiky s více než 400 miliony obyvatel (Frank a kol., 2010). Ročně Jang-c'-t'iang proteče 900 km^3 vody (Qi a kol., 2014). Během roku průtok výrazně kolísá. Okolo 70 % vody jí proteče během období dešťů, 30 % během zbytku roku v období sucha (Frank a kol., 2010). Tato období se liší v jednotlivých úsecích toku. Ve středním toku období dešťů začíná v březnu a končí v srpnu (Chen a kol., 2001), kdy průtok může dosáhnout až $30\,000 \text{ m}^3 \times \text{s}^{-1}$ (oproti $5\,000 \text{ m}^3 \times \text{s}^{-1}$ v období sucha) (Guo a kol., 2012).

Řeky obecně a Jang-c'-t'iang není výjimkou, hrály důležitou roli v rozvoji lidské civilizace. Jsou zdrojem pitné vody, vláhy pro zemědělství a dopravní cestou. Díky tomu se většina velkoměst nachází podél řek (Yang a kol., 2010). Jang-c'-t'iang protéká několika čínskými velkoměsty, jako jsou např. Chongqing, Wuhan, Nanking a máji jedno z nejznámějších – Shanghai. Jejich rapidní ekonomický růst během posledních desetiletí znamenal a stále znamená obrovský tlak na vodní ekosystém této řeky (Qi a kol., 2014). Nárůst množství vypouštěných odpadních vod, lodní dopravy a intenzivnější zemědělství vedly k tomu, že Jang-c'-t'iang je považována za jednu z nejznečištěnějších řek světa (Wong a kol., 2007). Zároveň je na ní jako na jediném zdroji pitné vody závislá rychle rostoucí městská populace (Qi a kol., 2014). I přes obrovské množství vypouštěných polutantů je koncentrace mnoha sloučenin antropogenního původu srovnatelná s většinou řek díky naředění vodou. Nicméně takovéto soustavné zatěžování může mít prostřednictvím transportu katastrofální dopad na ústí řeky do Východočínského moře (Müller a kol., 2008).

2.4.1. Přehrada Tři soutěsky

Na horním toku Jang-c'-t'iang se v roce 1994 začala budovat přehrada Tři soutěsky. Dostavbou v roce 2006 vznikla přehradní nádrž o ploše $1\,080 \text{ km}^2$ (Wang a kol.,

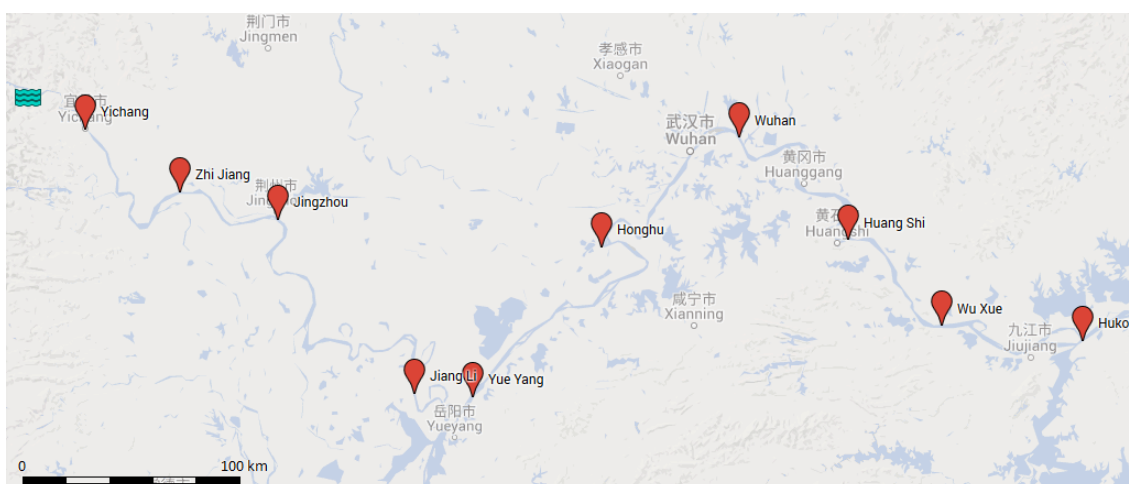
2013b). Krom výroby elektrické energie zajišťuje přehrada ochranu před povodněmi, lepší splavnost a stimuluje cestovní ruch. Na druhou stranu tato 630 km dlouhá nádrž má výrazný vliv na hydrologický režim řeky a tím i na místní ekosystémy (Wolf a kol., 2013).

3. Materiál a metodika

3.1. Odběr vzorků

Odběr vzorků byl proveden v roce 2013 vědeckými pracovníky Výzkumného ústavu rybářského a hydrobiologického ve Vodňanech a dalšími pracovníky Čínské akademie rybářských věd ve Wuhanu. Tato spolupráce byla umožněna projektem LH12179: Identifikace významných polutantů ve vodním ekosystému řeky Jang-c'-t'iang s využitím metod pasivního vzorkování a analytické hmotnostní spektrometrie.

Vzorkování probíhalo od 12. do 22. října 2013 a to na lokalitách Yichang, Zhi Jiang, Jingzhou, Jian Li, Yue Yang, Honghu, Wuhan, Huang Shi, Wu Xue a Hukou (viz mapa na obr. 3 a příloha 1). Zvolených 10 odběrových míst bylo rozšířením těch z předchozího vzorkování v roce 2012 a pokrývá střední tok Jang-c'-t'iang od přehrady Tři soutěsky až po zaústění jezera Poyang.



Obr. 3: Mapa odběrových míst (zdroj: google.com/maps)

Další vzorky z Wuhanu odebrali pracovníci Čínské akademie rybářských věd, konkrétně z Jang-c'-t'iang výzkumného rybářského ústavu, v lednu, květnu a červenci 2014.

Na vzorkování PAU byly zvoleny membrány SPMD s PRC od společnosti Nya ExposMeter AB (Tavelsjö, Švédsko). Ty byly v nerezové ochranné kleci umístěny 1-2 metry pod vodní hladinu. K zavěšení vzorkovačů byly využity trvale zakotvené navigační lodě se stálou obsluhou, což bylo povoleno čínským Ministerstvem průmyslu a informačních technologií. Po 10denní expozici ve vodním ekosystému byly vzorkovače vyloveny, membrány vyjmuty, očištěny, uloženy do vzduchotěsné plechovky a zchlazeny na teplotu -18 °C. V tomto stavu byly vzorky uchovány až do navazujícího zpracování.

3.2. Extrakce a příprava vzorků na analýzu

Extrakci dále provedli pracovníci Výzkumného ústavu rybářského a hydrobiologického ve Vodňanech, konkrétně Laboratoře environmentální chemie a biochemie. Membrány se po vyjmutí z plechovky několikrát opláchnou vodou, poté hexanem. Konce membrány jsou odstříhány a stále uzavřená membrána se vloží do prachovnice s 200 ml hexanu. Lahev se uzavře a membrána se ponechá 24 hodin za pokojové teploty extrahovat. Poté je hexan z lahve vylit a nechá se odpařit na odparce. Membrána se znovu zalije 200 ml hexanu a ponechá se 24 hodin extrahovat. Tento hexan se také přidá do odparky k první už odpařené dávce a znovu se odpaří. Pro slepý vzorek se pracuje pouze se samotným hexanem. Byl použit odpařovač Dry Vap od společnosti Labicom (Olomouc, Česká republika). Vzorky byly po tomto postupu zamrazeny na teplotu -20 °C.

Před analýzou byly vzorky rozmrazeny a pomocí injekční jehly se odebralo do injekční stříkačky 95 µl vzorku, který byl vpraven do insertu v předem zvážených vialkách se septy vhodnými pro automatický dávkovač. Vialky se vzorky byly znovu zváženy na tisícinu gramu a poté byly přidány 2 ng vnitřního standardu (*Internal standard – IS*) US EPA 16 PAH Cocktail (¹³C, 99%) od Cerillian Corporation (Round Rock, Texas, USA).

3.3. Instrumentální analýza

Vzorky se analyzovaly za použití vnějších standardů 16 Priority EPA PAHs, Cocktail 1 a PAH/Dibenzothiophenes Mixture od společnosti Chiron AS (Trondheim, Norsko) a výše zmíněných izotopicky značených standardů.

Pro stanovení PAU byl použit plynový chromatograf TRACE™ Ultra s trojitým kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem TSQ Quantum XLS. Použité přístroje (viz příloha 5) byly od společnosti Thermo Fisher Scientific (San Jose, Kalifornie, USA).

Pro separaci cílových sloučenin byla použita kolona TraceGOLD™ TG-5MS (délka 30 m × vnitřní průměr 0,25 mm × film 0,25µm) s heliem jako nosným plynem. Teplotní program GC a další podmínky analýzy jsou uvedeny v přílohách 2 a 3. Vzorky byly nastříkány ve splitless módu. Teplota transferline byla 300 °C. Sledované přechody specifické pro jednotlivé PAU jsou uvedeny v příloze 4.

3.5. Výpočet koncentrací

Výstupem GC-MS/MS analýzy je chromatogram, kde je odezva jednotlivých sloučenin vykreslena jako chromatografický pík. Následný výpočet plochy pod křivkou píku (integrace, viz příloha 7) byl proveden pomocí programu Xcalibur (Thermo Scientific). Další navazující výpočty v programu Excel 2010 (Microsoft).

Nejprve byl vypočten odezvový faktor (OF) pro všechny sledované sloučeniny a koncentrace bodů kalibrační křivky dle následujícího vztahu:

$$OF = \frac{S_S}{S_{IS}} \times \frac{N_{IS}}{N_S}$$

S_S – plocha píku stanovované sloučeniny

S_{IS} – plocha píku vnitřního standardu

N_S – množství stanovované sloučeniny

N_{IS} – množství vnitřního standardu

Poté byl pro jednotlivé sloučeniny vypočten průměrný odezvový faktor (POF) kalibrační křivky. Na základě předchozí validace metody byly stanoveny instrumentální meze stanovitelnosti pro jednotlivé PAU. V dané sekvenci vzorků byly změřeny dva kalibrační body, které pokrývaly nízké a vyšší koncentrace zájmových sloučenin (5 a 50 $\text{ng} \times \text{ml}^{-1}$).

Při výpočtu koncentrace jednotlivých sledovaných sloučenin na SPMD byl jako jmenovatel ve vzorci využit příslušný *aliquot* (m_A):

$$C_{\text{SPMD}} = \frac{\frac{S_S}{S_{IS}} \times \frac{N_{IS}}{\text{POF}}}{m_A}$$

$$m_A = \frac{m_1 - m_2}{m_{\text{extrakt}}}$$

$m_1 - m_2$ – hmotnost analyzovaného vzorku

m_{extrakt} – hmotnost extraktu

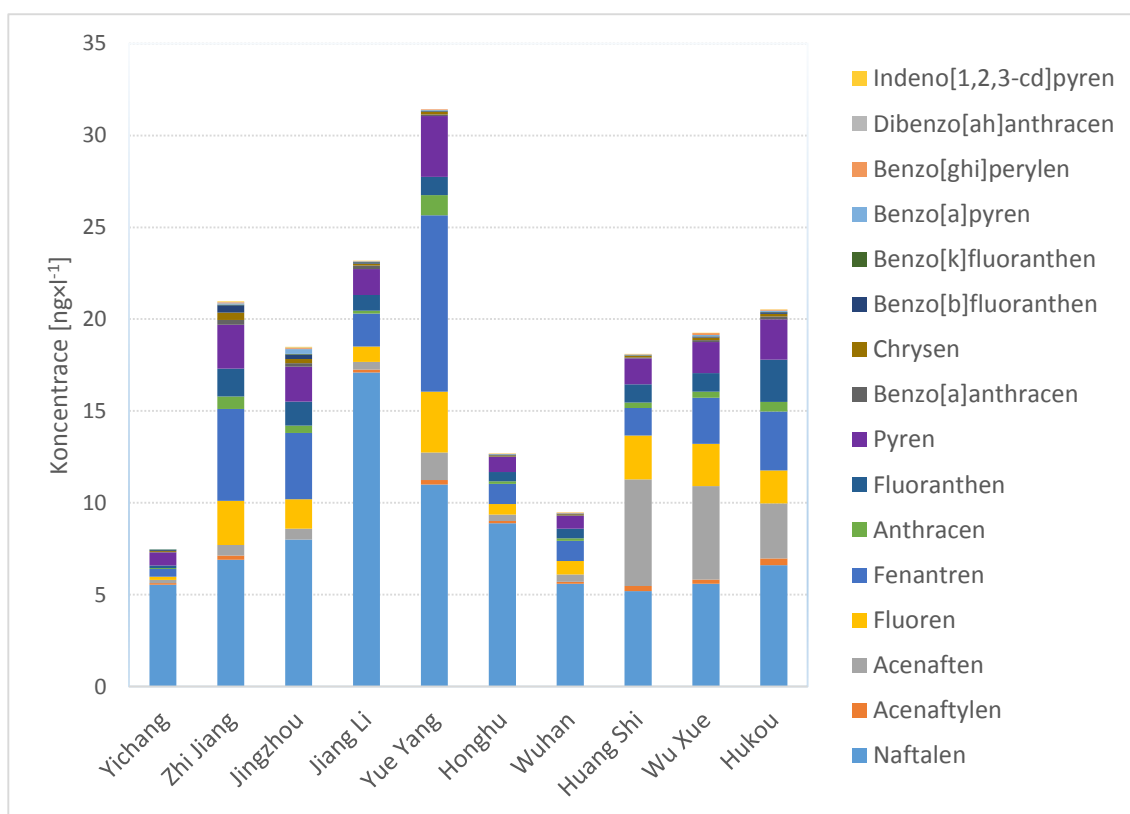
Jednotlivé meze stanovitelnosti (*Limit of quantification - LOQ*) v každém vzorku byly vypočteny dosazením ploch odpovídajícímu instrumentální LOQ, která byla stanovena z nižšího kalibračního bodu, do stejného vzorce.

Následný přepočet na koncentrace ve vodě provedl vedoucí práce. Tento výpočet přesahuje úroveň bakalářského studia.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Změny koncentrací PAU na podélném profilu

Z grafu 1 a přílohy 6 jsou patrné změny v koncentracích PAU po toku Jang-c'-t'iang. Nejnižší koncentrace $7,5 \text{ ng}\times\text{l}^{-1}$ byly nalezeny v počáteční lokalitě Yichang. Následuje nárůst na $21 \text{ ng}\times\text{l}^{-1}$ v Zhi Jiang. Nejvyšších koncentrací $31 \text{ ng}\times\text{l}^{-1}$ dosáhla lokalita Yue Yang. Následuje prudký pokles koncentrací na $13 \text{ ng}\times\text{l}^{-1}$ v Honghu. V Huang Shi koncentrace opět vzrostou a to na $18 \text{ ng}\times\text{l}^{-1}$.



Graf 1: Koncentrace PAU na jednotlivých lokalitách

Nízké koncentrace PAU v lokalitě Yichang jsou pravděpodobně zapříčiněny nádrží Tři soutěsky, kdy se v ní zadržuje část sedimentů (Frank a kol., 2010) a na ty se adsorbují PAU. Navíc je průměrná doba zdržení v této nádrži 27 dní (Xu a kol., 2011) a během této doby mohou PAU degradovat. Před touto lokalitou je rovněž málo zalidněná oblast (Fu a kol., 2014) s výjimkou menšího města Zigui u přehrady Tři soutěsky.

Jang-c'-t'iang od Yichangu dále protéká relativně zalidněnějšími oblastmi (Fu a kol., 2014), kam spadají lokality Zhi Jiang a Jingzhou. Odběrová místa Jiang Li a Yue Yang jsou v blízkosti města Yue Yang případně jeho městských částí. Druhá zmíněná lokalita je po proudu za centrem města a především je zde ropná rafinérie, což jsou zřejmě

důvody vůbec nejvyšších zjištěných koncentrací PAU a nárůstu oproti předchozímu odběrovému místu o $8,0 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$. Před lokalitou Yue Yang se do Jang-c'-t'iang vlévá Jüan-t'iang a Wang a kol. (2013b) zaznamenali na některých lokalitách ve Třech soutěskách po přítocích vyšší koncentrace PAU, avšak vzhledem k charakteru lokality zde nelze nárůst koncentrací odůvodnit přítokem.

Následující přibližně 140 kilometrů (měřeno v Google My Maps) po toku vzdálená lokalita Honghu je opět v méně zalidněné oblasti. Vůbec v celém úseku mezi Yue Yang a tímto odběrovým místem je oproti předcházejícímu úseku nízké zalidnění (Fu a kol., 2014). Lokalita Wuhan nedaleko stejnojmenného města vykazuje druhé nejnižší koncentrace ($9,5 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$) navzdory tomu, že se jedná o hlavní a největší město provincie Hubei s více jak deseti miliony obyvatel (China Knowledge, 2014). Ve Wuhanu však do Jang-c'-t'iang přitéká řeka Chan-t'iang, která pokud není znečištěna více než hlavní tok, by mohla pomoci znečištění PAU naředit. Feng a kol. (2007) v této oblasti aktivním vzorkováním zjistili v přítocích nižší koncentrace PAU než v samotné Jang-c'-t'iang a jako důvod uváděli následnou resuspendaci ze sedimentu.

Poslední tři lokality Huang Shi, Wu Xue a Hukou jsou opět součástí zalidněnější oblasti (Fu a kol., 2014). Od Huang Shi koncentrace PAU postupně narůstají (o 1, resp. $2 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$). Další velký přítok v podobě Kan-t'iang se vlévá do Jang-c'-t'iang před Hukou, protéká sice hustě zalidněnými oblastmi (Fu a kol., 2014), ale opět ho nelze považovat za primární zdroj znečištění kvůli blízkosti města Jiunjiang.

Bohužel literární údaje o kontaminaci Jang-c'-t'iang PAU získané rovněž pomocí SPMD vzorkovačů jsou omezeny pouze na oblast Tří soutěsek (Wang a kol., 2009; Wang a kol., 2013a; Wang a kol., 2013b; Deyerling a kol., 2014). Ve všech těchto studiích byla zvolena stejná odběrová místa, případně byl jejich počet rozšířen. V koncentracích PAU byly také patrné regionální rozdíly. Nejvyšší koncentrace se vyskytovaly v urbanizovaných oblastech. Konkrétně lokalitách Chongqing a následující Changshou. Jedná se o rozvíjející se průmyslová města. Během dubna až května 2009 zde byly Wangem a kol. (2013b) zjištěny koncentrace 129 a $91 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$. Oproti tomu koncentrace v méně urbanizovaných lokalitách v blízkosti přehrady byly relativně homogenní a nízké ($22 - 39 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$). Ve srovnání s koncentracemi zjištěnými v této práci vychází Tří soutěsky jako zatíženější. Přehrada zpomaluje rychlost vody, v její blízkosti vzrůstá sedimentace a vzhledem k adsorpci PAU na pevné částice (Wang a kol., 2013b) je může, zvláště

vysokomolekulární PAU, takto zadržovat. Roli zde ale hraje také fakt, že na rozdíl od této práce byly Tři soutěsky vzorkovány na konci období sucha, které je na horním toku Jang-c’-t’iang zpravidla od října do dubna (Chen a kol., 2001) a průtok je na ročním minimu. Tato oblast je rovněž z většiny znatelně zalidněnější (Fu a kol., 2014).

Z naměřených koncentrací pomocí SPMD a dat o odtoku byly také vypočteny hmotnostní toky PAU ve Třech soutěskách (Deyerling a kol., 2013), které se pohybovaly v rozmezí 110 – 2 160 mg×s⁻¹. Opět se jako nejzatíženější ukázal Chongqing. Dále po proudu měly PAU klesající tendenci zřejmě díky absenci většího zdroje znečištění a postupně docházelo k adsorpci sedimenty, naředění a jejich degradaci (stejně tak v případě Wanga). Tento trend je patrný z grafu 1 i na třech místech vzorkovaných v této práci. Koncentrace mírně poklesly v Jingzhou, výrazně v Hongshu a také v již zmíněném Wuhanu.

4.1.1. Změny v zastoupení PAU

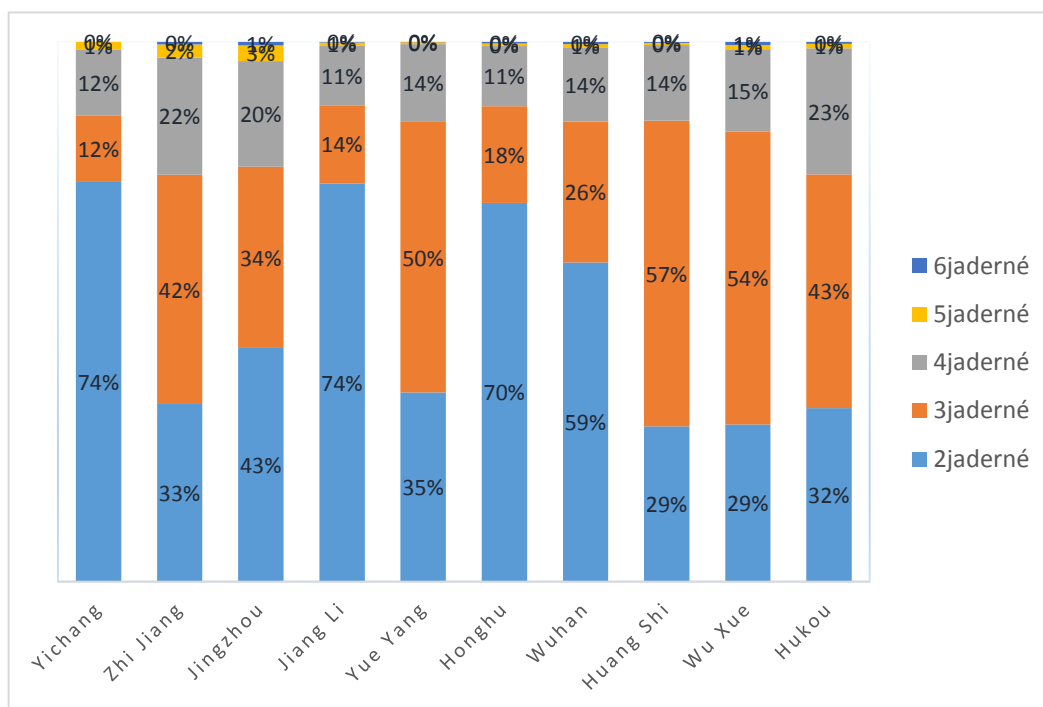
Z grafu 1 jsou dále patrné změny v zastoupení jednotlivých PAU. Téměř na všech lokalitách převládá naftalen (5,2 - 17 ng×l⁻¹). Výjimkou je Huang Shi, kde ho převyšuje acenaften. Na následujících lokalitách Wu Xue a Hukou rovněž zaujímá acenaften výrazný podíl. Nezanedbatelný podíl na všech lokalitách tvoří fenantren (0,41 – 9,6 ng×l⁻¹), fluoren a fluoranthren s pyrenem.

Ve studii Wanga a kol. (2009; 2013a) v lokalitách na Třech soutěskách převládaly fenantren, fluoranthren, pyren a chrysen. Naftalen byl výrazněji zastoupen pouze na dvou lokalitách (Chongqing a Changshou), ale jeho mez stanovitelnosti byla poměrně vysoká a to 24 ng×l⁻¹.

V grafu 2 je znázorněno procentuální zastoupení PAU dle počtu jader v molekulách. Na třech lokalitách, počáteční Yichang, dále Jiang Li a Honghu tvoří 2jaderné PAU (pouze naftalen) ≤70% podíl. V následujícím Wuhanu 59%. Naopak na lokalitách Zhi Jiang, Yue Yang a od Huang Shi dále se podílí ±30 %. Podíl 3jaderných PAU (acenaftylen až anthracen, viz legenda grafu 1) doplňuje naftalen – tzn., kde je méně naftalenu, je výraznější podíl 3jaderných PAU a naopak. Tyto 2 a 3jaderné PAU jsou nízkomolekulární, tvoří 75 – 88 %.

4jaderné PAU (fluoranthren, pyren, benzo[*a*]anthracen a chrysen) se na lokalitách Zhi Jiang, následující Jingzhou a poslední lokalitě Hukou podílí nejvíce a to $\pm 20\%$. 5jaderné (benzo[*b*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren a benzo[*a*]pyren) se podílí 2 % na lokalitě Zhi Jiang a na následující Jingzhou 3 %. 6jaderné (benzo[*ghi*]perylene, dibenzo[*ah*]anthracen a indeno[1,2,3-*cd*]pyren) pouze v Jingzhou a Wu Xue tvoří 1 % podílu. Vyjmenované 4 až 6jaderné PAU jsou vysokomolární, tvoří 12 – 25% podíl.

Nízkomolární PAU mají oproti vysokomolárním vyšší rozpustnost ve vodě, těkavost a nižší K_{ow} (Tobiszewski a Namieśnik, 2012; Amdany a kol., 2014a), který zlepšuje jejich příjem vzorkovači. Od toho se odvíjí rozdílná doba dosažení rovnovážného vzorkování jednotlivých sloučenin (Grabic a kol., 2015). Hydrofobnost vysokomolárních PAU podporuje adsorpci na částice a koloidy, což vede k jejich snížené dostupnosti (Amdany a kol., 2014a). Nicméně K_{ow} se zohledňuje v přepočtu koncentrací z SPMD na vodu a procentuální poměry na jednotlivých lokalitách se znatelně liší.



Graf 2: Procentuální zastoupení PAU dle počtu jader

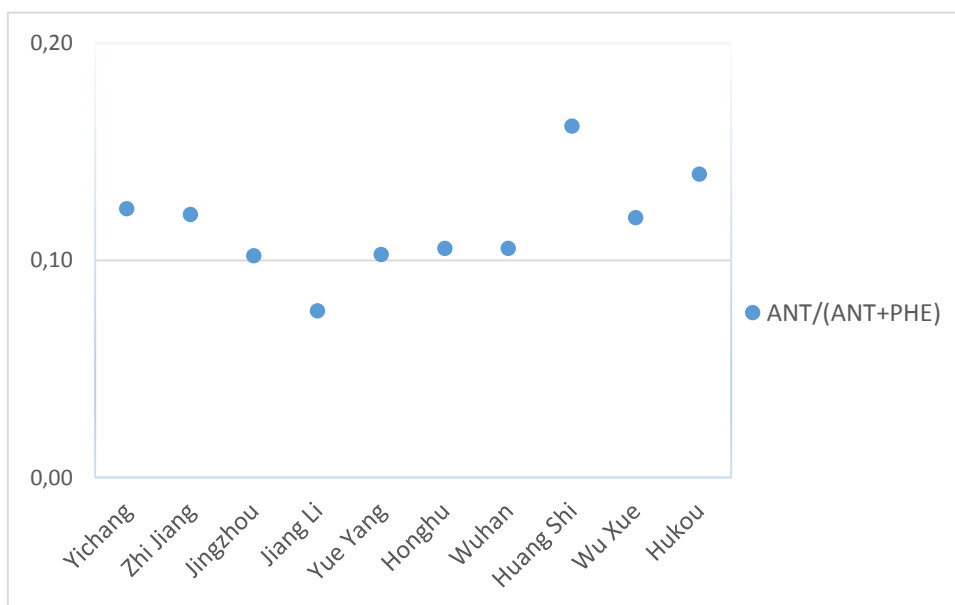
Vzhledem k tomu, že nízkomolární PAU v prostředí degradují rychleji než vysokomolární (Tansel a kol., 2011; Marrucci a kol., 2013), lze znečištění ve středním toku Jang-c'-t'iang považovat za nedávné potažmo soustavné. Počet jader se odvíjí od teploty spalování resp. od samotného zdroje. Střední tok Jang-c'-t'iang by tak mohl být více ovlivněn spalováním za nižších teplot v domácnostech (biomasy, uhlí) a menších

podnicích. Lokality Zhi Jiang, následující Jingzhou a Hukou s 23 – 25% podílem vysokomolárních PAU jsou zdá se více ovlivněny spalováním za vysokých teplot ve velkých elektrárnách, podnicích a automobilovou dopravou.

Wang a kol. (2013b) našli na všech lokalitách ve Třech soutěskách podobné koncentrace 5 a 6jaderných PAU. Zatímco podíl 3 a 4jaderných byl opět výrazně větší ve městech Chongqing a Changshou a tento jev nazvali „urbanizačním gradientem“. V této práci je nejvíce patrný na lokalitách Zhi Jiang, Yue Yang a od Huang Shi dále. Naopak podle počtu obyvatel by se nejvíce měl projevit ve Wuhanu.

4.1.2. Analýza zdrojů PAU

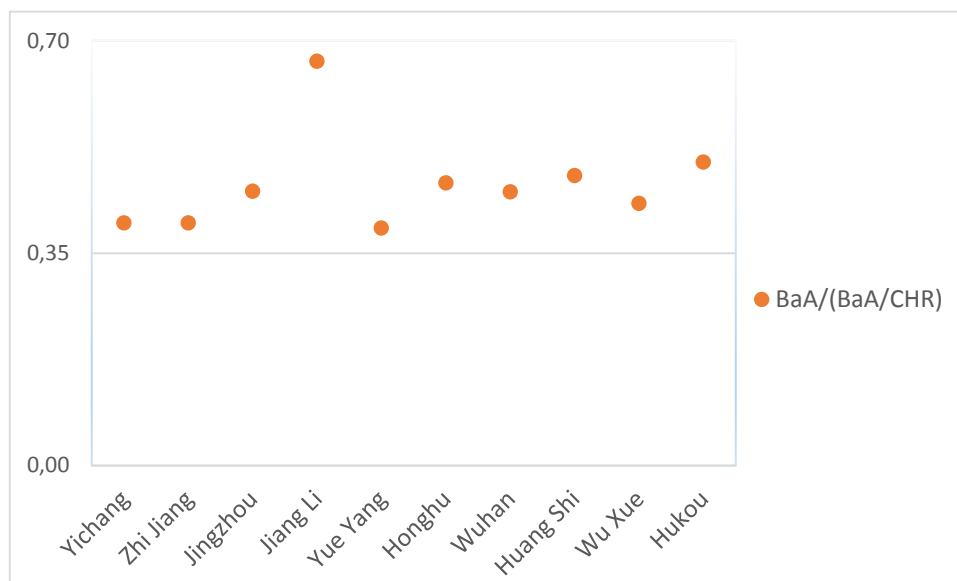
Jako ukazatele druhů možných zdrojů PAU byly dále použity diagnostické poměry. Jestliže poměr anthracenu k jeho součtu s fenanthrenem je $<0,1$ tak to vypovídá o petrogenickém zdroji PAU. Pokud je $>0,1$ tak o zdroji pyrogenickém (Bastami a kol., 2013). Téměř na všech lokalitách je poměr anthracenu k jeho součtu s fenanthrenem $\geq 0,1$ (viz graf 3). Pouze na lokalitě Jiang Li svědčí tento poměr (0,077) o petrogenickém zdroji.



Graf 3: Diagnostický poměr anthracenu na jednotlivých lokalitách

Pokud je poměr benzo[*a*]anthracenu k jeho součtu s chrysenem $<0,2$, vypovídá to o petrogenickém zdroji PAU. Pro pyrogenický zdroj by svědčil tento poměr $>0,35$ (Bastami a kol., 2013). Na výše zmíněné lokalitě Jiang Li tentokrát vyšla naopak nejvyšší

hodnota (0,67, viz graf 4). Vůbec na všech lokalitách je tento poměr $>0,35$, což ukazuje na pyrogenické zdroje.



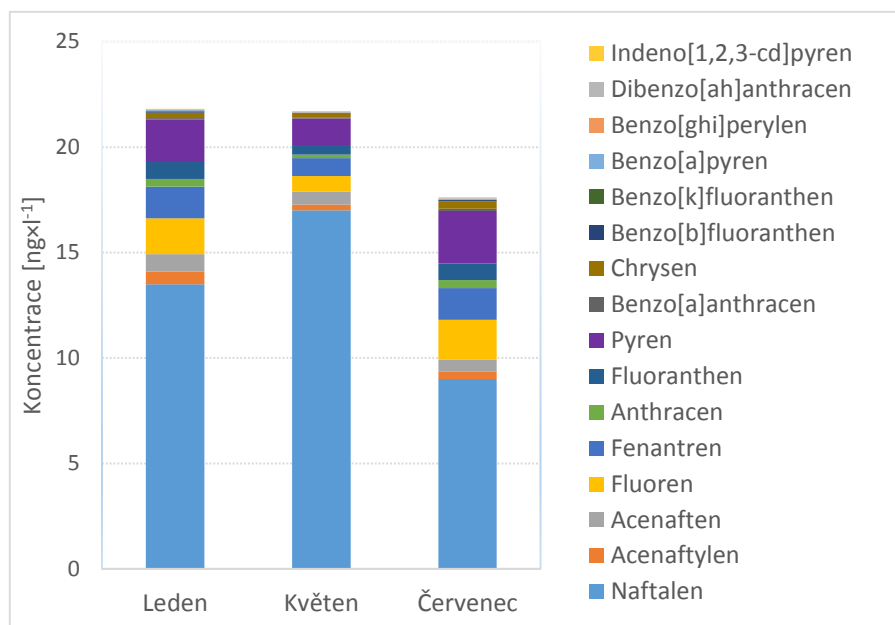
Graf 4: Diagnostický poměr benzo[*a*]anthracenu na jednotlivých lokalitách

Pro pyrogenické zdroje tedy svědčí diagnostické poměry téměř na všech lokalitách. Výjimkou je lokalita Jiang Li, kde je zřejmě znečištění smíšeného původu.

Wang a kol. (2013b) na Třech soutěskách zaznamenali většinou smíšené zdroje, kdy diagnostický poměr anthracenu svědčil pro pyrogenické zdroje na většině lokalit, krom již zmíněného Chongqingu. Naopak diagnostický poměr benzo[*a*]anthracenu svědčil ve většině případů o petrogenických zdrojích, krom Chongqingu a sousední lokality Changshou, kde tento poměr vyšel na pomezí, tzn. 0,2 – 0,35. V horní oblasti Tří soutěsek s velkými městy byly tedy jiné zdroje PAU. Z těchto a dalších diagnostických poměrů autoři vyvodili, že těmi hlavními jsou bodové znečištění odpadními vodami, lodní doprava a znečištění ovzduší. Ve spodní části nádrže by mohly být hlavními zdroji opět lodní doprava spojená s únikem paliv.

4.2. Změny koncentrací PAU během roku

V porovnání s odběrem ve Wuhanu v říjnu 2013 ($9,5 \text{ ng}\times\text{l}^{-1}$) jsou koncentrace PAU během roku 2014 dvojnásobné. V lednu a květnu dosahují 22, v červenci 18 $\text{ng}\times\text{l}^{-1}$.



Graf 5: Vývoj koncentrací PAU ve Wuhanu během roku 2014

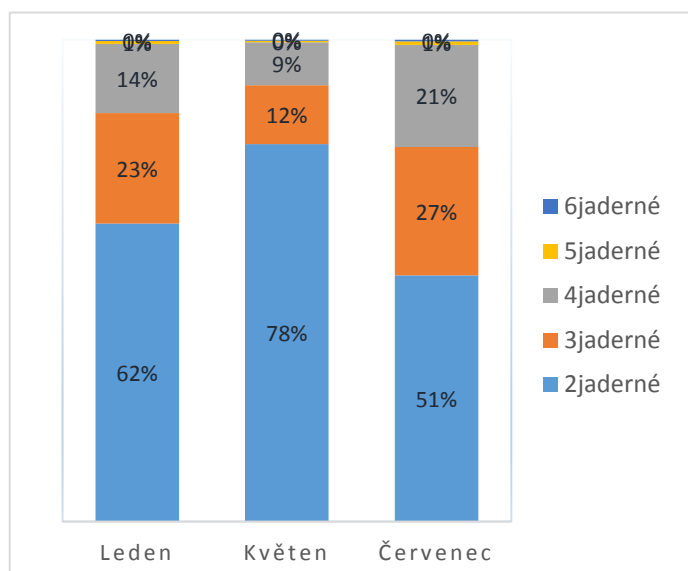
Hydrologické podmínky a zdroje znečištění jsou hlavními faktory způsobujícími kolísání koncentrací PAU ve vzorcích vody. Znečištění může být naředěno velkým objemem vody v období dešťů, což má za následek nižší koncentrace než v období sucha (Lv a kol., 2014). Na druhou stranu je pak zde větší zatížení mokrou depozicí a resuspendací. Do období dešťů teoreticky a podle dat o srážkách ve Wuhanu spadá květnový a červencový odběr. V porovnání s rokem 2014 je říjen v roce 2013 srážkově chudý. Nicméně předcházející měsíce byly naopak srážkově bohaté (National Bureau of Statistics of China, 2014 a 2015), hladina tedy mohla být stále zvýšená a znečištění PAU naředěno. Bohužel nejsou k dispozici přesná data o průtoku pro jednotlivá období vzorkování. Obecně se během roku mění množství emisí PAU, kdy v chladnějších měsících je větší spotřeba energie. Ale vzhledem ke zvyklostem zdejších obyvatel, kdy např. zemědělci během léta pálí posklizňové zbytky (gbtimes, 2015), zde nelze takto uvažovat.

Amdany a kol. (2014b) na jihoafrické přehradní nádrži Hartbeespoort zaznamenali v létě koncentrace 30 a v zimě 61 $\text{ng}\times\text{l}^{-1}$. Mimo jiné ještě uváděli jako další faktor malé množství srážek během zimy a naopak v létě vysoké (ale s tím související

resuspendaci PAU do vodní fáze). Podle autorů pravděpodobně hrálo hlavní roli naředění znečištění spolu s vytékáním PAU z vody za letních teplot. Srážky ve Wuhanu během roku 2014 byly nezvykle rozkolísané (National Bureau of Statistics of China, 2015), zaznamenané teploty nejsou k dispozici a jak bylo výše zmíněno, dostupná nejsou ani data o průtoku. Proto nelze vývoj koncentrací PAU v tomto roce blíže zhodnotit.

4.2.1. Změny v zastoupení PAU

Největší podíl PAU během roku opět tvoří 2jaderné (naftalen) a to 51 – 78 %. 3jaderné také kolísají mezi 12 – 27 %. 4jaderné tvoří 9 – 21 % (viz graf 6). 5jaderné se podílí 1 % v lednu a červenci.



Graf 6: Vývoj procentuálního zastoupení PAU dle počtu jader ve Wuhanu během roku 2014

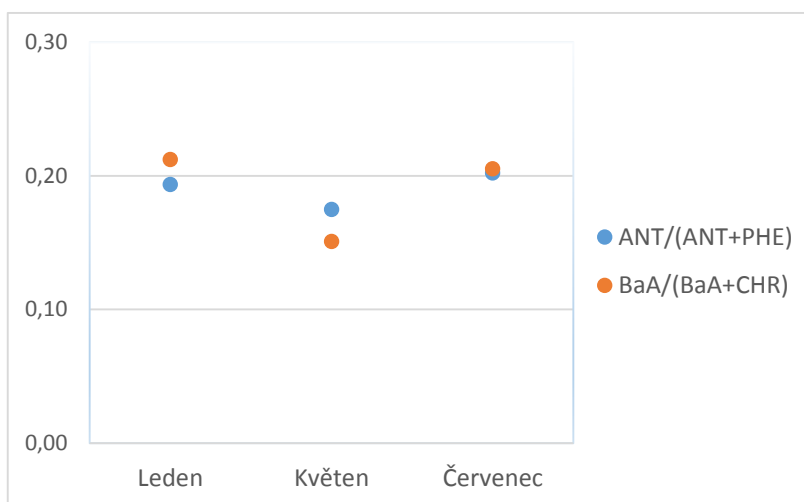
V červenci poklesl podíl nízkomolárních PAU na 78 %. Patrně se projevilo snížení příspěvku ze spalování v domácnostech a menších podnicích. Vliv má i výše zmíněná těkavost PAU, nicméně v porovnání s výsledky Amdanyho a kol. (2014b) se procentuální zastoupení měnilo výrazně.

4.2.2. Analýza zdrojů PAU

Diagnostický poměr anthracenu vyšel za všech vzorkovacích období $>0,1$ (viz graf 7), to svědčí o pyrogenickém původu.

Diagnostický poměr benzo[*a*]anthracenu vyšel <0,2 (petrogenické zdroje) pouze v květnu. V lednu a červenci byl na pomezí pyro- a petrogenických zdrojů, ale v obou případech se shodnou hodnotou blíže petrogenickým zdrojům (0,21).

Během roku 2014 jsou na rozdíl od říjnových odběrů zdroje ve všech případech smíšené. Amdanymu a kol. (2014b) vyšly tyto diagnostické poměry pro pyrogenické zdroje během celého roku. Přičemž diagnostický poměr anthracenu byl znatelně vyšší než v této práci a to 0,45 – 0,85.

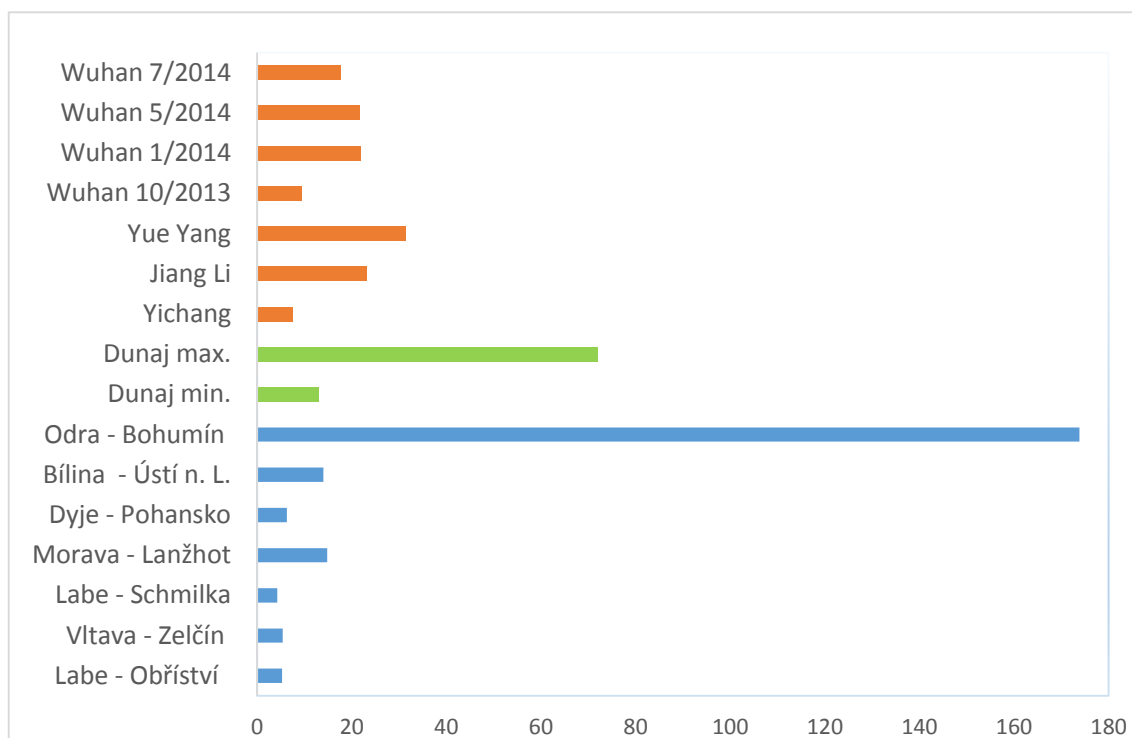


Graf 7: Diagnostické poměry anthracenu a benzo[*a*]anthracenu během roku 2014 ve Wuhanu

4.3. Porovnání koncentrací PAU ve středním toku Jang-c'-t'iang s evropskými řekami

Blahova a kol. (2010) zaznamenali na Svatce pod Brněnskou přehradní nádrží také nejnižší koncentrace a to $19 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$. Naopak nejvyšší koncentrace $65 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$ bylo dosaženo v lokalitě po proudu za centrem města. Koncentrace PAU ve středním toku Jang-c'-t'iang jsou tedy srovnatelné s evropskými řekami. V Dunaji byly Vranou a kol. (2014) zjištěny koncentrace $13 - 72 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$. Nejvyšší dosažená koncentrace je dvojnásobná oproti této práci. Přičemž během vzorkování byl průměrný průtok přibližně $1700 \text{ m}^3 \times \text{s}^{-1}$, což je stále třikrát méně než minima v Jang-c'-t'iang. Blahova a kol. (2014) na vybraných tocích České Republiky zaznamenali rozmezí koncentrací $5,2 - 174 \text{ ng} \times \text{l}^{-1}$. Nejvyšší koncentrace byly zaznamenány na Odře v lokalitě Bohumín. Odra před touto lokalitou protéká zalidněnými oblastmi (Ostrava) a s těžkým průmyslem (těžba uhlí, koksovny a železárny). SPMD byla vzorkována také Bílina (Blahová a kol., 2011),

přičemž koncentrace se pohybovaly v rozmezí 7,9 - 172 ng×l⁻¹. Nejvyšší koncentrace PAU byly zaznamenány v lokalitě Litvínov-Záluží zatížené místní čistírnou odpadních vod s napojenou ropnou rafinerií.



Graf 8: Porovnání koncentrace ve vodě rozpustné frakce $\Sigma 16$ PAU na vybraných profilech Jang-c'-'t'iang a evropských řek

Obecně jsou koncentrace různých sloučenin antropogenního původu v Jang-c'-'t'iang srovnatelné (Müller a kol., 2008) nebo dokonce nižší (Wolf a kol., 2013) než v dalších zkoumaných hlavních tocích navzdory obrovskému zatížení průmyslem, domácnostmi a zemědělstvím. Pravděpodobně se tak děje díky naředění, ale hmotnostní toky polutantů se pohybují v jiném rozmezí.

5. Závěr

V této práci byly zpracovány výsledky analýz PAU nalezených v SPMD vzorkovačích ze středního toku Jang-c'-t'iang. Tato data byla vyhodnocena jak kvantitativně (porovnáním koncentrací), tak i kvalitativně (porovnáním relativních zastoupení PAU a také použitím diagnostických poměrů). Byly nalezeny relativně výrazné rozdíly v podélném profilu řeky, které bylo možné částečně vysvětlit. Bohužel pro detailní vysvětlení všech změn, jmenovitě pak výraznému poklesu koncentrací sumy PAU ve Wuhanu, chybí socioekonomická data, která jsou vzhledem k oficiální politice ČLR špatně dostupná.

Literární rešerší byla nalezena relevantní data pro SPMD pouze pro horní tok Jang-c'-t'iang v oblasti přehrady Tři soutěsky. Koncentrace nalezené v této studii jsou výrazně nižší než publikovaná data z této oblasti, což může být vysvětleno jak vlivem přehrady, tak i rozdílnými průtoky v Jang-c'-t'iang během vzorkování. Data vyhodnocovaná v této práci jsou tedy prvními výsledky o kontaminaci PAU středního toku Jang-c'-t'iang vzorkované pomocí SPMD.

V porovnání s dostupnými údaji o kontaminaci českých a evropských toků Jang-c'-t'iang překvapivě vykazuje hodnoty na průměrné nebo nižší úrovni než jaká byla nalezena v těchto tocích. Důležitým faktorem ovlivňujícím koncentrací PAU je množství vody, kterým je znečištění naředěno. Nicméně soustavné zatěžování Jang-c'-t'iang může prostřednictvím transportu ohrozit oblast ústí této řeky do Východočínského moře, kde může být znečištění deponováno.

6. Přehled použité literatury

- AKCHA, F., BURGEOT, T., NARBONNE, J.-F., GARRIGUES, P., 2003. Metabolic Activation of PAHs: Role of DNA Adduct Formation in Induced Carcinogenesis. Ve: DOUBEN, P. E. T. (ed.). PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Chichester: John Wiley & Sons, s. 65 - 79, ISBN 0-471-56024-3.
- AMDANY, R., CHIMUKA, L., CUKROWSKA, E., KOHOUTEK, J., VRANA, B., 2014b. Investigating the temporal trends in PAH, PCB and OCP concentrations in Hartbeespoort Dam, South Africa, using semipermeable membrane devices (SPMDs). *Water SA*, č. 40, s. 425 – 436.
- AMDANY, R., CHIMUKA, L., CUKROWSKA, E., KUKUČKA, P., KOHOUTEK, J., TÖLGYESSY, P., VRANA, B., 2014a. Assessment of bioavailable fraction of POPS in surface water bodies in Johannesburg City, South Africa, using passive samplers: an initial assessment. *Environ Monit Assess*, č. 186, s. 5639 – 5653.
- BARRON, M. G., CARLS, M. G., HEINTZ, R. RICE, S. D., 2004. Evaluation of Fish Early Life-Stage Toxicity Models of Chronic Embryonic Exposures to Complex Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures. *Toxicol Sci*, č. 78, s. 60 - 67.
- BASTAMI, K. D., AFKHAMI, M., EHSANPOUR, M., KAZAALI, A., MOHAMMADIZADEH, M., HAGHPARAST, S., SOLTANI, F., ZANJANI, S. A., GHORGHANI, N. F., POURZARE, R., 2013. Polycyclic Aromatic hydrocarbons in the coastal water, surface sediment and mullet *Liza klunzingeri* from northern part of Hormuz strait (Persian Gulf). *Mar Pollut Bull*, č. 76, s. 411 – 416.
- BLAHOVÁ, J., 2014. Polycyklické aromatické uhlovodíky. Ve: VELÍŠEK, J., SVOBODOVÁ, Z., BLAHOVÁ, J., MÁCHOVÁ, J., STARÁ, A., DOBŠÍKOVÁ, R., ŠIROKÁ, Z., MODRÁ, H., VALENTOVÁ, O., RANDÁK, T., ŠTĚPÁNOVÁ, S., MARŠÁLEK, P., KOCOUR KROUPOVÁ, H., GRABIC, R., ZUSKOVÁ, E., BARTOŠKOVÁ, M., STANCOVÁ, V. *Vodní toxikologie pro rybáře. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod*, s. 393 - 405, ISBN 978-80-87437-89-6.
- BLAHOVA, J., DIVISOVA, L., KODES, V., LEONTOVYCOVA, D., MACH, S., OCELKA, T., SVOBODOVA, Z., 2014. Integrated Assessment of PAH Contamination in the Czech Rivers Using a Combination of Chemical and Biological Monitoring. *ScientificWorldJournal*, č. 2014.

- BLAHOVA, J., KRUIKOVÁ, K., KASIKOVA, B., STIERAND, P., JURCIKOVA, J., OCELKA, T., SVOBODOVA, Z., 2010 1-Hydroxypyrene – A Biochemical Marker for PAH Pollution Assessment of Aquatic Ecosystem. *Sensors*, č. 10, s. 203 - 217.
- BLAHOVÁ, J., SCHANDLOVÁ, L., GRABIC, R., FEDOROVÁ, G., RANDÁK, T., SVOBODOVÁ, Z., 2011. Assessment of polycyclic Aromatic hydrocarbon contamination of the Bílina River (Czech Republic) using passive water samplers and fish biliary metabolites. *Acta vet. Brno*, č. 80, s. 353 – 357.
- CALLÉN, M. S., LÓPEZ, J. M., ITURMENDI, A., MASTRAL, A. M., 2013. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environ Pollut*, č. 183, s. 166 - 174.
- CARLSON, E. A., LI, Y., ZELIKOFF, J. T., 2004. Suppressive effects of benzo[a]pyrene upon fish immune function: evolutionarily conserved cellular mechanisms of immunotoxicity. *Mar Environ Res*, č. 58, s. 731 - 734.
- DEYERLING, D., WANG, J., HU, W., WESTRICH, B., PENG, C., BI, Y., HENKELMANN, B., SCHRAMM, K. W., 2013. PAH distribution and mass fluxes in the Three Gorges Reservoir after impoundment of the Three Gorges Dam. *Sci Total Environ*, č. 491 – 492, s. 123 – 130.
- ESTEVE-TURILLAS, F. A. YUSÀ, V., PASTOR, A., de la GUARDIA, M., 2008. New perspectives in the use of semipermeable membrane devices as passive samplers. *Talanta*, č. 74, s. 443 - 457.
- FENG, C., XIA, X., SHEN, Z., ZHOU, Z., 2007. Distribution and sources of polycyclic Aromatic hydrocarbons in Wuhan section of the Yangtze River, China. *Environ Monit Assess*, č. 133, s. 447 – 458.
- FLOEHR, T., XIAO, H., SCHOLZ-STARKE, B., WU, L., HOU, J., YIN, D., ZHANG, X., JI, R., YUAN, X., OTTERMANN, R., ROß-NICKOLL, M., SCHÄFFER, A., HOLLERT, H., 2013. Solution by dilution? – A review on the pollution status of the Yangtze River. *Environ Sci Pollut Res*, č. 20, s. 6934 – 6971.
- FRANK, C., SCHROEDER, F., PETERSEN, W., 2010. FerryBox: Using automated water measurement systems to monitor water quality: Perspectives for the Yangtze river and Three Gorges Dam. *J Earth Sci*, č. 21, s. 861 - 869.
- FRIEDECKÝ, D., LEMR, K., 2012. Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klin Biochem Metab*, č. 3, s. 152 - 157.

- FU, J., JIANG, D., HUANG, Y., 2014. 1 km grid population dataset of China (2005, 2010). *Acta Geogr Sin*, č. 69, s. 136 – 139. Datový výstup ve formě rastru do GIS: <<http://www.geodoi.ac.cn/WebEn/doi.aspx?Id=131>> Zpracované formou mapového výstupu: <<http://worldmap.harvard.edu/chinamap/>>
- GBTIMES, 2015. Straw burning causes large scale smog in China [online]. *gbtimes Oy*, Tampere [cit. 2016-05-02]. Dostupné na: <<http://gbtimes.com/china/straw-burning-causes-large-scale-smog-china>>
- GRABIC, R., 2014. Sledování chemického znečištění vody. Ve: VELÍŠEK, J., SVOBODOVÁ, Z., BLAHOVÁ, J., MÁCHOVÁ, J., STARÁ, A., DOBŠÍKOVÁ, R., ŠIROKÁ, Z., MODRÁ, H., VALENTOVÁ, O., RANDÁK, T., ŠTĚPÁNOVÁ, S., MARŠÁLEK, P., KOCOUR KROUPOVÁ, H., GRABIC, R., ZUSKOVÁ, E., BARTOŠKOVÁ, M., STANCOVÁ, V. *Vodní toxikologie pro rybáře*. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 566 - 579, ISBN 978-80-87437-89-6.
- GRABIC, R., GRABICOVÁ, K., FEDOROVA, G., GOLOVKO, O., RANDÁK, T., 2015. Metodika sledování kontaminace povrchových vod organickými cizorodými látkami pomocí pasivních vzorkovačů. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, ISBN 978-80-7514-031-9.
- GRABIC, R., JURCIKOVA, J., TOMSEJOVA, S., OCELKA, T., HALIROVA, J., HYPR, D., KODES, V., 2009. Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svratka and Svitava rivers in the Czech Republic. *Environ Toxicol Chem*, č. 29, s. 550 - 555.
- GUO, H., HU, Q., ZHANG, Q., FENG, S., 2012. Effects of the Three Gorges Dam on Yangtze River flow and river interaction with Poyang Lake, China: 2003–2008. *J Hydrol*, č. 416 – 417, s. 19 – 27.
- HARMAN, C., GRUNG, M., DJEDJIBEGOVIC, J., MARJANOVIC, A., SOBER, M., SINANOVIC, K., FJELD, E., ROGNERUD, S., RANNEKLEY, S. B., LARSSSEN, T., 2013. Screening for Stockholm Convention persistent organic pollutants in the Bosna River (Bosnia and Herzegovina). *Environ Monit Assess*, č. 185, s. 1671 – 1683.
- HUCKINS, J. N., PETTY, J. D., BOOIJ, K., 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. New York: Springer, 978-0387-29077-5.
- CHEN, Z., LI, J., SHEN, H., ZHANGHUA, W., 2001. Yangtze River of China: historical analysis of discharge variability and sediment flux. *Geomorphology*, č. 41, s. 77 – 91.
- CHINA KNOWLEDGE, 2014. Wuhan (Hubei) City Information [online]. China Knowledge, Shanghai [cit. 2016-04-22]. Dostupné na: <<http://www.chinaknowledge.com/CityInfo/City.aspx?Region=Central&City=Wuhan>>

- KARACIK, B., OKAY, O. S., HENKELMANN, B., PFISTER, G., SCHRAMM, K. W., 2013. Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments. *Mar Pollut Bull*, č. 70, s. 258 - 265.
- KHADHAR, S., HIGASHI, T., HAMDÍ, H., MATSUYAMA, S., CHAREF, A., 2010. Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants, *J Hazard Mater*, č. 183, s. 98 - 102.
- KOČÍ, V., GRABIC, R., 2008. Vzorování stopových koncentrací rizikových látek ve vodárenské praxi. Sborník konference Pitná voda, s. 89 - 94. České Budějovice: W&ET Team, ISBN 978-80-254-2034-8.
- KOČÍ, V., OCELKA T., KOCHÁNKOVÁ, L., 2001. Semipermeabilní membrány – moderní přístup vzorování. *Vodní hospodářství*, č. 11, s. 301 - 302.
- KOT-WASIK, A., ZABIEGALA, B., URBANOWICZ, M., DOMINIAK, E., WASIK, A., NAMIEŚNIK, J., 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal Chim Acta*, č. 602, s. 141 - 163.
- LATIMER, J. S., ZHENG, J., 2003. The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment. Ve: DOUBEN, P. E. T. (ed). *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*. Chichester: John Wiley & Sons, s. 9-34, ISBN 0-471-56024-3.
- LOBPREIS, T., VRANA, B., DERCOVÁ, K., 2009. Inovatívne prístupy k monitorovaniu organických kontaminantov vo vodnom prostredí použitím pasívneho vzorkovania. *Chem listy*, č. 103, s. 548 - 558.
- LV, J., XU, J., GUO, C., ZHANG, Y., BAI, Y., MENG, W., 2014. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water from Liaohe River Basin, northeast China. *Environ Sci Pollut Res*, č. 21, s. 7088 - 7096.
- MARRUCCI, A., MARRAS, B., CAMPISI, S. S., SCHINTU, M., 2013. Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean). *Mar Pollut Bull*, č. 75, s. 69 - 75.
- McMASTER, M. C., 2008. *GC/MS: a practical user's guide*. 2. vyd. Hoboken: John Wiley & Sons, 180 s., ISBN 978-0-470-10163-6.
- MÜLLER, B., BERG, M., YAO, Z. P., ZHANG, X. F., WANG, D., PFLUGER, A., 2008. How polluted is the Yangtze river? Water quality downstream from the Three Gorges Dam. *Sci Total Environ*, č. 402, s. 232 - 247.

- NATIONAL BUREAU OF STATISTICS OF CHINA, 2014. China Statistical Yearbook-2014 [online]. National Bureau of Statistics of China, China Statistics Press, Beijing [cit. 2016-05-01]. Dostupné na: <www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2014/indexeh.htm>
- NATIONAL BUREAU OF STATISTICS OF CHINA, 2015. China Statistical Yearbook-2015 [online]. National Bureau of Statistics of China, China Statistics Press, Beijing [cit. 2016-05-01]. Dostupné na: <<http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2015/indexeh.htm>>
- PAMPANIN, D. M., SYDNES, M. O., 2013. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in Aquatic Environment. Ve: KUTCHEROV, V., KOLESNIKOV, A. (ed.). Hydrocarbon. InTech, s. 84 - 118, ISBN 978-953-51-0927-3.
- QI, W., MÜLLER, B., PERNET-COUDRIER, B., SINGER, H., LIU, H., QU, J., BERG, M., 2014. Organic micropollutants in the Yangtze River: seasonal occurrence and annual loads. *Sci Total Environ*, č. 472, s. 789 - 799.
- RULÍK, M., HELEŠIC, J., MARŠÁLEK, B., 2010. Znečišťování kontinentálních vod. Ve: ADÁMEK, Z., HELEŠIC, J., MARŠÁLEK, B., RULÍK, M. Aplikovaná hydrobiologie. 2., rozš. upr. vyd. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 47 - 121, ISBN 978-80-87437-09-4.
- SÁNCHEZ-AVILA, J., FERNANDEZ-SANJUAN, M., VICENTE, J., LACORTE, S., 2011. Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, č. 38, s. 6799 - 6811.
- SEETHAPATHY, S., GÓRECKI, T., LI, X., 2007. Passive sampling in environmental analysis. *J Chromatogr A*, č. 1184, s. 234 - 253.
- ŚWIETLIK, R., KOWALCZYK, D., DOJLIDO, J., 2002. Influence of Selected Physicochemical Factors on the Degradation of PAHs in Water. *Pol J Environ Stud*, č. 2, s. 165 - 169.
- TALASKA, G., THOROMAN, J., SCHUMAN, B., KÄFFERLEIN, H. U., 2014. Biomarkers of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in European coke oven workers. *Toxicol Lett*, č. 231, s. 213 - 216.
- TANSEL, B., FUENTES, C., SANCHEZ, M., PREDOI, K., ACEVEDO, M., 2011. Persistence profile of polyaromatic hydrocarbons in shallow and deep Gulf waters and sediments: Effect of water temperature and sediment–water partitioning characteristics. *Mar Pollut Bull*, č. 62, s. 2659 - 2665.
- TOBISZEWSKI, M., NAMIEŚNIK, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ Pollut*, č. 162, s. 110 - 119.

- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007. Semivolatile organic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [online]. United States Environmental Protection Agency [cit. 2015-04-05]. Dostupné na: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>>
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) [online]. United States Environmental Protection Agency, *Office of Solid Waste*, Washington [cit. 2014-07-15]. Dostupné na: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/wastemin/minimize/factshts/pahs.pdf>>
- VRANA, B., ALLAN, I., GREENWOOD, R., MILLS, G., DOMINIÁK, E., SVENSSON, K., KNUTSSON, J., MORRISON, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Analyt Chemistry*, č. 24, s. 845 - 868.
- VRANA, B., KLUČÁROVÁ, V., BENICKÁ, E., ABOU-MRAD, N., AMDANY, R., HORÁKOVÁ, S., DRAXLER, A., HUMER, F., GANS, O., 2014. Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environ Pollut*, č. 184, s. 101 - 112.
- WANG, J., BI, Y., PFISTER, G., HENKELMANN, B., ZHU, K., SCHRAMM, K.-W., 2009. Determination of PAH, PCB and OCP in water from Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD). *Chemosphere*, č. 75, s. 1119 - 1127.
- WANG, J., BI, Y., PFISTER, G., HENKELMANN, B., ZHU, K., SCHRAMM, K.-W., 2013a. Erratum to „Determination of PAH, PCB and OCP in water from Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD)”. *Chemosphere*, č. 90, s. 2483 – 2484.
- WANG, J., HENKELMANN, B., BI, Y., ZHU, K., PFISTER, G., HU, W., TEMOKA, C., WESTRICH, B., SCHRAMM, K.-W., 2013b. Temporal variation and spatial distribution of PAH in water of Three Gorges Reservoir during the complete impoundment period. *Environ Sci Pollut Res*, č. 20, s. 7071 - 7079.
- WANG, J., SONG, G., LI, A., HENKELMANN, B., PFISTER, G., TONG, A. Z., SCHRAMM, K.-W., 2014. Combined chemical and toxicological long-term monitoring for AhR agonists with SPMD-based virtual organisms in drinking water Danjiangkou Reservoir, China. *Chemosphere* č. 108, s. 306 – 313.
- WOLF, A., BERGMANN, A., WILKEN, R. D., GAO, X., BI, Y., CHEN, H., SCHÜTH, C., 2013. Occurrence and distribution of organic trace substances in waters from the Three Gorges Reservoir, China. *Environ Sci Pollut*, č. 20, s. 7124 - 7139.

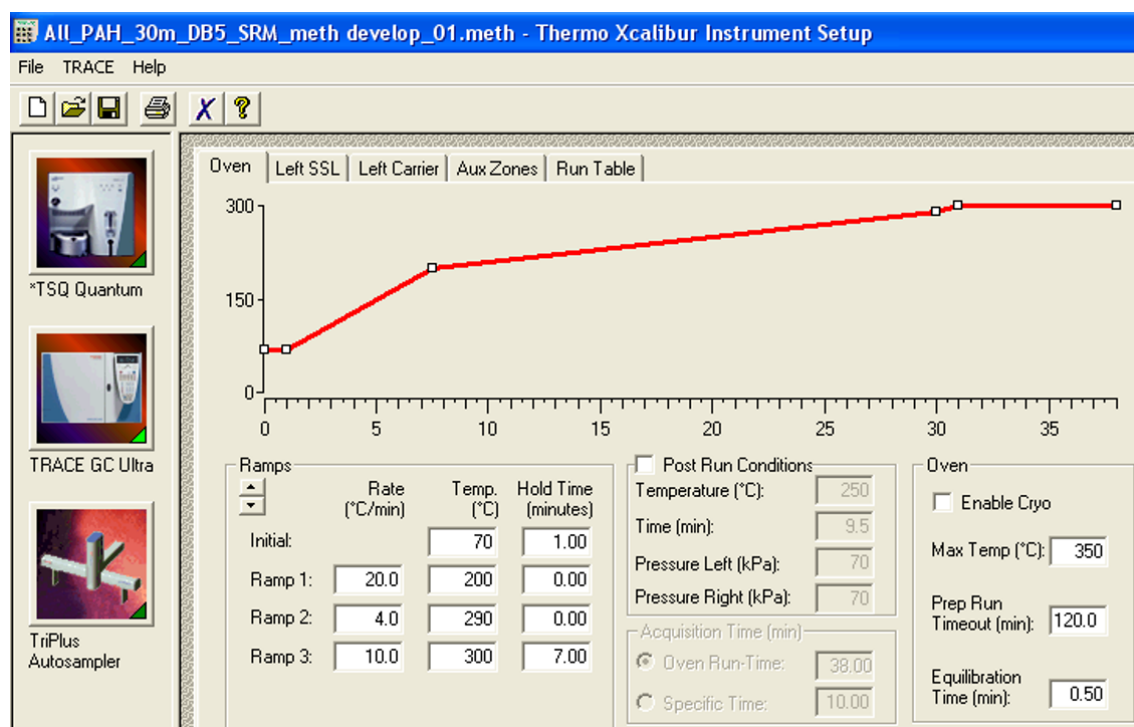
- WONG, C. M., WILLIAMS, C. E., PITTOCK, J., COLLIER, U., SCHELLE, P., 2007. World's top 10 rivers at risk. WWF International. Gland, Switzerland.
- XU, Y., ZHANG, M., WANG, L., KONG, L., CAI, Q., 2011. Changes in water types under the regulated mode of water level in Three Gorges Reservoir, China. *Quat Int*, č. 244, s. 272 – 279.
- YAN, J., WANG, L., FU, P. P., YU, H., 2004. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutat Res-Gen Tox En*, č. 557, s. 99 - 108.
- YANG, S. L., LIU, Z. DAI, S. B., GAO, Z. X., ZHANG, J., WANG, H. J., LUO, X. X., WU, C. S., ZHANG, Z., 2010. Temporal variations in water resources in the Yangtze River (Changjiang) over the Industrial Period based on reconstruction of missing monthly discharges, *Water Resour Res*, č. 46.

7. Přílohy

Příloha 1: Souřadnice a datum odběru vzorků na podélném profilu

PČ	Město	Provincie	Označení	GPS souřadnice	Od	Čas	Do	Čas	Teplota vody [°C]
1	Yichang	Hubei	C1	N30 41,395 E111 17,024	12. 10. 2013	20:00	22. 10. 2013	12:00	20
2	Zhi Jiang	Hubei	C2	N30 25,305 E111 45,476	12. 10. 2013	18:00	22. 10. 2013	10:15	21
3	Jingzhou	Hubei	C3	N30 18,111 E112 14,796	12. 10. 2013	10:00	21. 10. 2013	19:00	21
4	Jiang Li	Hubei	C4	N29 33,046 E112 55,786	12. 10. 2013	12:00	21. 10. 2013	16:00	21
5	Yue Yang	Hubei	C5	N29 32,152 E113 13,136	12. 10. 2013	9:00	21. 10. 2013	14:00	21
6	Honghu	Hubei	C6	N30 11,015 E113 51,649	11. 10. 2013	17:45	21. 10. 2013	12:00	21
7	Wuhan	Hubei	C7	N30 39,362 E114 33,010	10. 10. 2013	15:20	20. 10. 2013	9:00	21
8	Huang Shi	Hubei	C8	N30 12,884 E115 05,647	10. 10. 2013	17:50	20. 10. 2013	10:20	21
9	Wu Xue	Hubei	C10	N29 50,596 E115 33,532	11. 10. 2013	12:30	20. 10. 2013	13:45	21
10	Hukou	Jiangxi	C9	N29 46,783 E116 15,755	11. 10. 2013	9:50	20. 10. 2013	16:20	21

Příloha 2: Teplotní program GC



Příloha 3: Teplota nástřiku

The screenshot displays the 'Thermo Xcalibur Instrument Setup' interface for injection parameters. The central diagram shows a splitless injection mode. The 'Inlet' section is configured as follows:

- Temperature (°C): 290
- Split Flow (ml/min): 25
- Split Ratio: 43
- Splitless Time (min): 1.00

The 'Purge' section is configured as follows:

- Constant Septum Purge:
- Stop Purge Time (min): 1.00

The 'Surge' section is configured as follows:

- Surge Pressure (kPa): 150
- Surge Duration (min): 1.00

The 'Mode' is set to 'Splitless'.

Příloha 4: Použité přechody při MS/MS analýze

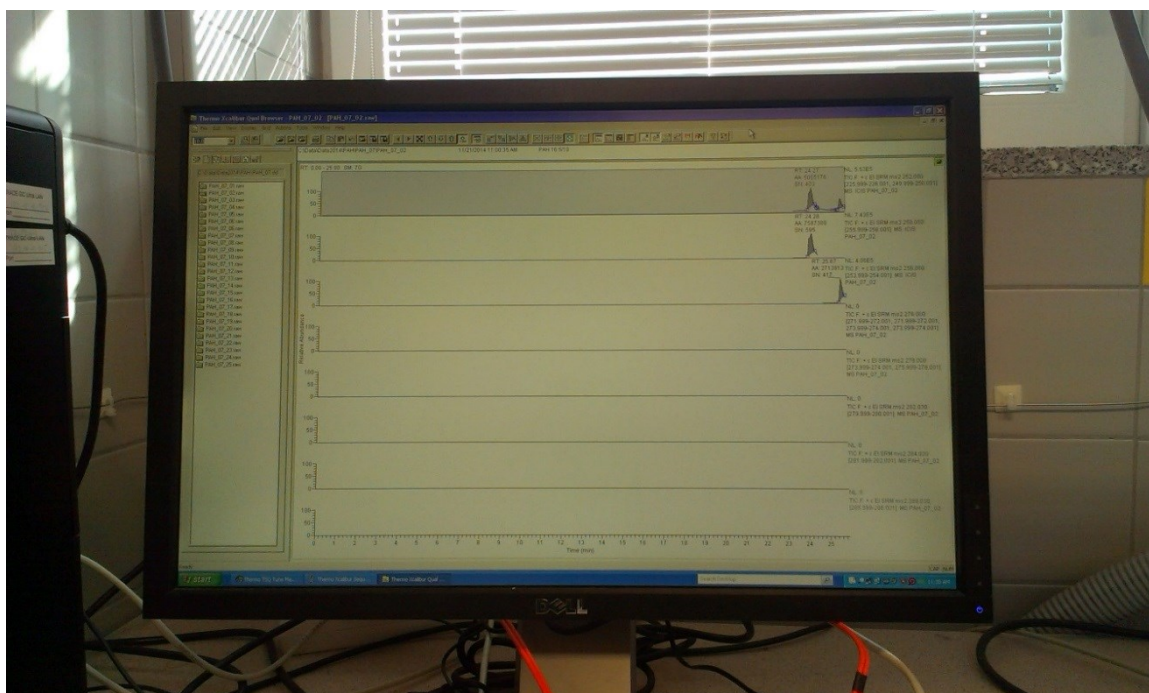
Prekurzor	Kvalifikační/ Kvantifikační iont	Kolizní energie [V]	Rozmezí retenčního času [min]		Sloučenina a typ
128,1	77	30	5,17	5,57	Naftalen Quan
128,1	102	20	5,17	5,57	Naftalen Qual
134,01	81	25	5,17	5,57	Naftalen IS Quan
134,04	107	35	5,17	5,57	Naftalen IS Qual
164	164	5	7,1	7,7	Acenaften D10 Qual
152	102	30	7,15	7,45	Acenaftylen Quan
152	126	30	7,15	7,45	Acenaftylen Qual
158,02	104	30	7,15	7,45	Acenaftylen IS Quan
158,05	131	30	7,15	7,45	Acenaftylen IS Qual
154	154	5	7,2	7,6	Acenaften Quan
153	126	45	7,3	7,7	Acenaften Quan
153	151	40	7,3	7,7	Acenaften Qual
159,01	133	40	7,3	7,7	Acenaften IS Quan
159,04	158	35	7,3	7,7	Acenaften IS Qual
166	164	30	8	8,4	Fluoren Qual
166	166	5	8	8,4	Fluoren Quan
171,05	169	30	8	8,4	Fluoren IS Qual
166	140	20	8	8,4	Fluoren Quan
176	176	5	8	8,4	Fluoren D10
178	152	25	9,2	10,2	Anthracen Quan
178	176	30	9,2	10,2	Anthracen Qual
178	178	5	9,2	10,2	Anthracen nat Quan
184,05	182	30	9,2	10,2	Anthracen IS Qual
188	188	5	9,3	9,9	Fenanthren D10
202	176	35	12,4	13,2	Fluoranthen Qual
202	200	30	12,4	13,2	Fluoranthen Quan
208,02	206	30	12,4	13,2	Fluoranthen IS Quan
208,05	179	35	12,4	13,2	Fluoranthen IS Qual
202	200	40	13,1	13,9	Pyren Quan
202	176	35	13,1	13,9	Pyren Qual
205,02	203	35	13,1	13,9	Pyren IS Quan
205,06	177	35	13,1	13,9	Pyren IS Qual
228	202	35	17,7	19,3	Benzo[a]anthracen Quan
228	226	30	17,7	19,3	Benzo[a]anthracen Qual
234,01	208	30	17,7	19,3	Benzo[a]anthracen IS Quan
234,05	232	30	17,7	19,3	Benzo[a]anthracen IS Qual
240	212	30	18,2	19	Chrysen D12 Quan
240	236	30	18,2	19	Chrysen D12 Qual

Prekurzor	Kvalifikační/ Kvantifikační iont	Kolizní energie [V]	Rozmezí retenčního času [min]		Sloučenina a typ
258,03	230	40	23	24,2	Benzo[b]fluoranthen IS Quan
258,05	256	30	23	24,2	Benzo[b]fluoranthen IS Qual
252	226	35	23	26	Benzo[b]fluoranthen Quan
252	226	35	23	26	Benzo[a]pyren Quan
252	250	30	23	26	Benzo[a]pyren Qual
252	250	30	23	26	Benzo[b]fluoranthen Qual
252	252	5	23,5	26,5	Benzo[a]pyren IS Quan
264	264	5	23,55	25,05	BeP D12
256,06	254	35	24,4	25,6	Benzo[a]pyren IS Qual
276	272	60	27,5	33,5	Benzo[ghi]perylene Quan
276	274	40	27,5	33,5	Benzo[ghi]perylene Qual
278	274	60	27,5	33,5	Dibenzo[ah]anthracen Quan
278	276	40	27,5	33,5	Dibenzo[ah]anthracen Qual
282,01	278	60	27,5	33,5	Indeno[1,2,3-cd]pyren IS Quan
282,03	280	40	27,5	33,5	Indeno[1,2,3-cd]pyren IS Qual
284,01	280	60	27,5	33,5	Dibenzo[ah]anthracen IS Quan
284,03	282	30	27,5	33,5	Dibenzo[ah]anthracen IS Qual
288,01	284	60	27,5	33,5	Benzo[ghi]perylene IS Quan
288,03	286	40	27,5	33,5	Benzo[ghi]perylene IS Qual

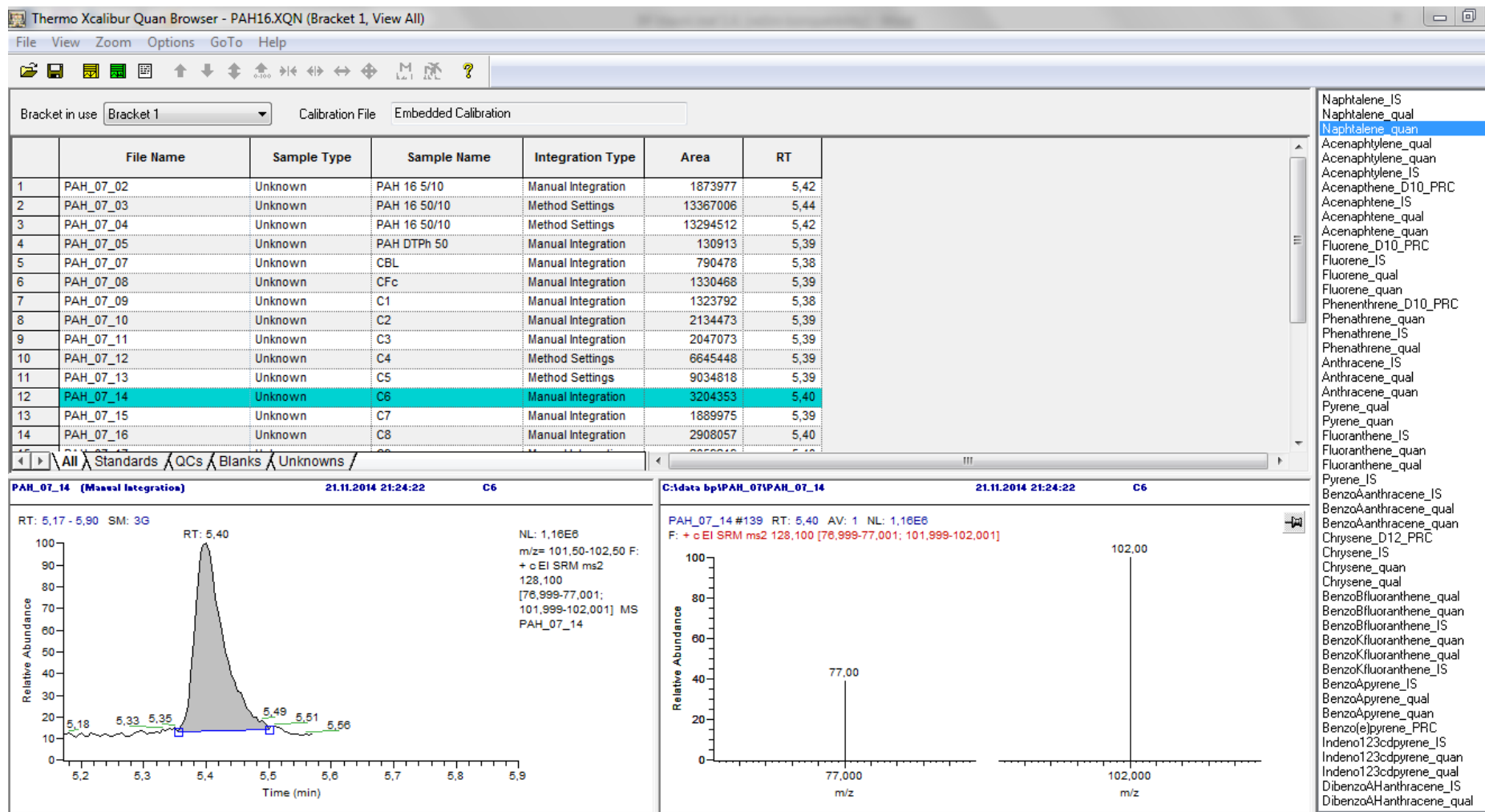
Příloha 5: GC-MS/MS (foto: autorka)



Příloha 6: Monitor zobrazující data během analýzy (foto: autorka)



Příloha 7: Prostředí programu Xcalibur



Příloha 8: Koncentrace PAU nalezené v SPMD vzorkovačích

	Yichang	Zhi Jiang	Jingzhou	Jiang Li	Yue Yang	Honghu	Wuhan	Huang Shi	Wu Xue	Hukou
	[ng×SPMD ⁻¹]									
Naftalen	65	81	94	200	129	104	66	61	66	77
Acenaftylen	5,4	14	<3,4	9,1	15	6,9	6,6	16	13	22
Acenaften	8,1	29	30	21	76	18	20	286	250	147
Fluoren	17	213	143	75	272	52	66	221	187	152
Fenantren	74	886	611	299	1290	198	202	271	315	472
Anthracen	10	117	67	24	139	24	22	51	43	76
Fluoranthen	42	424	331	214	185	172	162	331	174	479
Pyren	205	679	490	342	593	270	215	448	274	461
Benzo[a]anthracen	10	87	56	53	17	16	13	24	17	35
Chrysen	15	127	66	26	27	18	16	26	22	34
Benzo[b]fluoranthen	19	127	67	20	7,8	12	8,2	12	11	18
Benzo[k]fluoranthen	7,3	12	9,2	3,5	4,4	2,8	3,0	4,6	3,6	5,2
Benzo[a]pyren	10	25	77	11	8,3	8,1	8,3	9,9	11	13
Benzo[ghi]perylen	<4,9	17	14	3,7	5,7	13	12	10	17	14
Dibenzo[ah]anthracen	<5,7	6,8	11	<4	<4,3	<2,7	<2,7	<2,6	<3,1	<3,3
Indeno[1,2,3-cd]pyren	<5,6	10	10	4,5	<4,3	3,4	3,2	2,7	3,3	4,0
Σ 16 PAU	488	2855	2076	1306	2769	918	823	1774	1407	2009

Příloha 9: Koncentrace PAU přepočtené na vodu

	Yichang	Zhi Jiang	Jingzhou	Jiang Li	Yue Yang	Honghu	Wuhan	Huang Shi	Wu Xue	Hukou
	[ng·l ⁻¹]									
Naftalen	5,6	6,9	8,0	17,1	11,0	8,9	5,6	5,2	5,6	6,6
Acenaftylen	0,090	0,23	<0,057	0,15	0,25	0,11	0,11	0,27	0,22	0,37
Acenaften	0,16	0,58	0,60	0,42	1,5	0,36	0,40	5,8	5,1	3,0
Fluoren	0,19	2,4	1,6	0,84	3,3	0,57	0,73	2,4	2,3	1,8
Fenantren	0,41	5,0	3,6	1,8	9,6	1,1	1,1	1,5	2,5	3,2
Anthracen	0,058	0,69	0,41	0,15	1,1	0,13	0,13	0,29	0,34	0,52
Fluoranthen	0,14	1,5	1,3	0,86	1,0	0,51	0,52	1,0	1,0	2,3
Pyren	0,70	2,4	1,9	1,4	3,3	0,82	0,70	1,4	1,7	2,2
Benzo[a]anthracen	0,030	0,26	0,19	0,20	0,090	0,041	0,037	0,065	0,099	0,15
Chrysen	0,045	0,39	0,23	0,10	0,14	0,047	0,045	0,071	0,13	0,15
Benzo[b]fluoranthen	0,059	0,40	0,24	0,077	0,043	0,032	0,024	0,034	0,066	0,083
Benzo[k]fluoranthen	0,022	0,037	0,032	0,013	0,024	0,007	0,009	0,013	0,021	0,024
Benzo[a]pyren	0,030	0,076	0,27	0,041	0,045	0,021	0,023	0,027	0,065	0,058
Benzo[ghi]perylen	<0,014	0,051	0,048	0,014	0,031	0,033	0,033	0,027	0,10	0,063
Dibenzo[ah]anthracen	<0,017	0,021	0,039	<0,015	<0,024	<0,007	<0,008	<0,007	<0,019	<0,015
Indeno[1,2,3-cd]pyren	<0,016	0,030	0,035	0,017	<0,023	0,009	0,009	0,007	0,020	0,018
Σ 16 PAU	7,5	21	18	23	31	13	9,5	18	19	21

Příloha 9: Zjištěné koncentrace PAU ve vodě na vybraných asijských lokalitách

Lokalita	Metoda vzorkování	Období odběru	Doba expozice [dny]	Σ 16 PAU [ng×l ⁻¹]		Reference
				Min.	Max.	
Tři soutěsky	SPMD	květen 2008	7	15	354	Wang a kol., 2009; Wang a kol., 2013a; Wang a kol., 2013b
		květen - červen 2008	24	16	103	
		duben - květen 2009	14	22	129	Wang a kol., 2013b
		květen - červen 2009	25	17	381	
		duben - květen 2011	25	18	159	
Nádrž Danjiangkou	SPMD	březen - duben 2009	30	99	139	Wang a kol., 2014
		duben - květen 2009	26	90	115	
				Σ 11 PAU [ng×l ⁻¹]		
Wuhan	aktivní	červenec 2005	-	322	6 235	Feng a kol., 2007; Floehr a kol., 2013
Wuhan - přítoky				242	1 379	Feng a kol., 2007
				Σ 15 PAU [ng×l ⁻¹]		
Tři soutěsky	aktivní	duben, září 2011, červen 2012	-	66	435	Wolf a kol., 2013

Příloha 10: Zjištěné koncentrace PAU ve vodě na vybraných evropských a ostatních světových lokalitách

Lokalita	Metoda vzorkování	Období odběru	Doba expozice [dny]	Σ 16 PAU [ng·l ⁻¹]		Reference
				Min.	Max.	
Svitava a Svatka	SPMD	květen - červen, září - říjen 2008	-	19	65	Blahova a kol., 2010
Bílina	SPMD	-	14	7,9	172	Blahová a kol., 2011
Vybrané toky ČR	SPMD	2011	30	5,2	174	Blahova a kol., 2014
Svitava a Svatka	SPMD	říjen 2006	21, 28	28	640	Grabic a kol., 2009
		červen 2007		12	300	
		říjen 2007		30	2 200	
Dunaj	SPMD	červenec - listopad 2010,	14	13	72	Vrana a kol., 2014
		únor - říjen 2011				
Bosna	SPMD	2008	36	20	99	Harman a kol., 2013
		2009	22	17	480	
Johannesburg	SPMD	srpen - prosinec 2011	14	34	127	Amdany a kol., 2014a

8. Souhrn

Výskyt polycyklických aromatických uhlovodíků PAU ve vodním ekosystému řeky Jang-c'-t'iang. Porovnání dat z pasivních vzorkovačů SPMD s literárními údaji.

Cílem této práce bylo zpracovat výsledky analýz polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v SPMD vzorkovačích a obdržená data poté porovnat s literárními údaji získanými stejným postupem. Vzorkovače byly exponovány po 10 dní na odběrových místech ve středním toku Jang-c'-t'iang v říjnu roku 2013. Instrumentální analýza byla provedena metodou GC-MS/MS. Byly vypočteny časově vážené průměrné koncentrace PAU. V zájmové oblasti se volně rozpuštěné koncentrace pohybovaly v rozmezí 7,5 až 31 ng×l⁻¹. Zjištěné koncentrace byly srovnatelné nebo dokonce nižší v porovnání s ostatními řekami na světě díky naředění. Převažující zastoupení 2-3jaderných PAU naznačovalo nedávné zdroje znečištění. Použitím diagnostických poměrů určitých PAU byl proveden pokus o identifikaci příspěvků různých typů zdrojů. Tyto poměry se přikláněly k pyrogenickým zdrojům znečištění PAU ve všech zájmových lokalitách kromě Jiang Li, kde tyto poměry poukazovaly na směs petrogenických a pyrogenických zdrojů.

Klíčová slova

Volně rozpuštěné koncentrace, pasivní vzorkování, organické polutanty, GC-MS/MS, Hubei

9. Abstract

Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs in aquatic ecosystem of the Yangtze River. Comparison of data from passive samplers SPMD with the literature.

The aim of this study was to process results of the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in SPMD samplers and to compare obtained data with published data sampled the same way. The devices were deployed for 10 days at sampling sites in the middle part of the Yangtze River in August 2013. Instrumental analysis was based on GC-MS/MS method. Time weighted average concentrations of PAHs were calculated using performance reference compounds (PRC) approach. In the area of interest, freely dissolved concentrations of PAHs in water ranged from 7.5 to 31 ng·l⁻¹. The detected concentrations were in the same range or even lower compared to other European rivers probably because of dilution. Domination of 2-3 rings indicated fresh inputs of pollution. By applying diagnostic ratios of certain PAHs, identification of possible sources was performed. These ratios were generally inclined towards pyrogenic sources of pollution by PAHs in all study sites except Jiang Li where these ratios indicated mixture of both petrogenic and pyrogenic sources.

Key words

Free dissolved concentration, passive sampling, organic pollutants, GC-MS/MS, Hubei