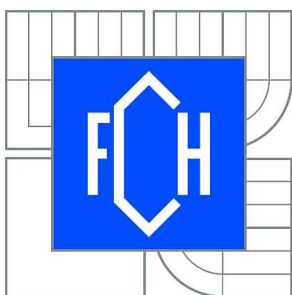


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

NECÍLENÝ SCREENING ORGANICKÝCH POLUTANTŮ VE VODÁCH A SEDIMENTECH

NON-TARGET SCREENING OF ORGANIC POLLUTANTS IN WATERS AND SEDIMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. VERONIKA HAMALČÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0470/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Veronika Hamalčíková	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Necílený screening organických polutantů ve vodách a sedimentech

Zadání diplomové práce:

1. Vypracování literární rešerše zaměřené na koncepci a metody necíleného sledování organických polutantů ve vodách a v sedimentech a jejich praktické využití
2. Návrh optimalizovaného postupu necíleného screeningu organických polutantů v podmínkách ÚCHTOŽP
3. Aplikace optimalizovaného postupu při studiu zatížení okolí skládky komunálních odpadů v Hrádku u Pelhřimova a v okolí čistírny odpadních vod Brno-Modřice

Termín odevzdání diplomové práce: 20.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Veronika Hamalčíková
Student(ka)

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem zatížení okolí skládky komunálních odpadů Hrádek u Pacova a čistírny odpadních vod Brno - Modřice s využitím optimalizovaného postupu necíleného screeningu organických polutantů ve vodách a sedimentech. Experimentální část je zaměřena na identifikaci organických látek ve vzorcích podzemních vod z monitorovacích vrtů, povrchových vod z potoka a z rybníka a ve vzorcích sedimentů odebraných z potoka v okolí skládky komunálních odpadů. Dále budou identifikovány organické kontaminanty ve vzorcích vod a sedimentů odebraných z řeky Svratky v blízkosti ČOV Modřice.

Pro izolaci organických látek ve vzorcích vod byla použita sekvenční extrakce kapalina – kapalina. Ve vzorcích sedimentů byly organické látky izolovány pomocí extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty (PSE) s následnou frakcionací extraktu sloupcovou chromatografií. Vlastní stanovení bylo provedeno pomocí orthogonální dvojrozměrné plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GCxGC-TOF MS).

ABSTRACT

This master thesis deals with the potential influence of the waste dump Hrádek u Pacova and the wastewater treatment plant Brno – Modřice on surroundings using the optimized non-target screening method of organic pollutants in water and sediments. The experimental part is focused on the identification of organic compounds in samples of ground water from monitoring wells, the surface water from stream and pond and in sediment samples collected from streams in the vicinity of municipal waste dump. Organic compounds were also identified in water and sediment samples from the river Svratka near the municipal waste water treatment plant Modřice.

The sequential liquid – liquid extraction was used for the isolation of organic compounds in water samples. Organic compounds in sediment samples were isolated by pressurized solvent extraction (PSE) with subsequent fractionation of the extract using column chromatography. Final analysis determination was performed using comprehensive orthogonal two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection (GCxGC-TOF MS).

KLÍČOVÁ SLOVA

Separáční metody, extrakce kapalina - kapalina, dvojrozměrná plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie, derivatizace, sloupcová chromatografie

KEY WORDS

Separation methods, liquid – liquid extraction, two-dimensional gas chromatography, mass spectrometry, derivatization, column chromatography

HAMALČÍKOVÁ, V. *Necílený screening organických polutantů ve vodách a sedimentech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 48 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat především vedoucímu práce doc. Ing. Josefovi Čáslavskému, CSc. za cenné rady, vstřícnost a odborné vedení. Dále Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. za ochotu a pomoc v laboratoři.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Skládka Hrádek u Pacova.....	8
2.1.1	Popis skládky Hrádek u Pacova.....	8
2.1.1.1	Průsakové a srážkové vody.....	9
2.1.1.2	Kontrola a monitoring.....	10
2.2	Čistírna odpadních vod v Modřicích.....	12
2.2.1	Průběh čištění odpadních vod.....	12
2.2.1.1	Mechanické čištění.....	12
2.2.1.2	Biologické čištění.....	13
2.2.2	Složení odpadní vody.....	13
2.3	Sedimenty.....	14
2.3.1	Znečištění sedimentů.....	14
2.4	Extrakce.....	14
2.4.1	Extrakce kapalina – kapalina (LLE).....	14
2.4.2	Extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty (PSE).....	15
2.5	Kolonová chromatografie.....	16
2.5.1	Adsorpční kapalinová chromatografie.....	17
2.5.1.1	Adsorbenty.....	17
2.6	Plynová chromatografie.....	18
2.6.1	Nosný plyn a regulátor průtoku.....	19
2.6.2	Injektor.....	19
2.6.3	Kolony v plynové chromatografii.....	20
2.6.4	Termostat.....	20
2.6.5	Detektory v plynové chromatografii.....	20
2.6.6	Derivatizace v plynové chromatografii.....	21
2.7	Kompletní dvojrozměrná plynová chromatografie (GCxGC).....	22
2.7.1	Instrumentace.....	23
2.7.1.1	Modulátor.....	23
2.7.1.2	Kolony.....	23
2.8	Hmotnostní spektrometrie.....	23
2.8.1	Iontový zdroj a techniky ionizace.....	24
2.8.2	Analyzátoři v hmotnostní spektrometrii.....	25
2.8.3	Detektory v hmotnostní spektrometrii.....	26
2.8.4	Vakuový systém.....	26
3	Experimentální část.....	27
3.1	Optimalizace aktivity silikagelu.....	27
3.1.1	Přístroje a zařízení.....	27
3.1.2	Chemikálie a standardy.....	27
3.1.3	Pracovní postup.....	27
3.2	Odběr reálných vzorků.....	28
3.2.1	Skládka Hrádek u Pacova.....	28
3.2.2	Řeka Svratka.....	29
3.3	Příprava a analýza reálných vzorků.....	31
3.3.1	Příprava a extrakce vzorků vod.....	31
3.3.1.1	Přístroje a zařízení.....	31
3.3.1.2	Chemikálie.....	31
3.3.1.3	Pracovní postup.....	31

3.3.2	Příprava a extrakce vzorků sedimentů	32
3.3.2.1	Přístroje a zařízení	32
3.3.2.2	Chemikálie	32
3.3.2.3	Pracovní postup	33
3.3.3	Derivatizace	34
3.3.3.1	Chemikálie	34
3.3.3.2	Pracovní postup:	34
3.3.3.3	Příprava diazometanu	35
3.3.4	Analýza plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí	35
3.3.5	Přístrojové vybavení	35
3.3.6	Softwarové vybavení	37
4	Výsledky a diskuze	38
4.1	Optimalizace aktivity silikagelu	38
4.2	Identifikace organických polutantů ve vzorcích odebraných v okolí skládky Hrádek u Pacova	39
4.3	Identifikace organických polutantů ve vzorcích odebraných z řeky Svratky	41
5	Závěr	43
6	Seznam použitých zdrojů	44
7	Seznam použitých zkratk	48

1 ÚVOD

Organické polutanty jsou významným zdrojem znečištění životního prostředí. Látky patřící mezi organické polutanty se používají denně v průmyslu, zemědělství i v běžném životě. Řadí se sem mnoho druhů chemických sloučenin (fenoly, pesticidy, dusíkaté sloučeniny, aromatické uhlovodíky, alifatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly), které se používají např. jako hnojiva, paliva do motorových vozidel, prací prostředky nebo léčiva.

Vlivem takto častého užívání organických sloučenin následně nacházíme tyto látky ve všech složkách životního prostředí. Možným vstupem organických polutantů do ovzduší je např. spalování, do půd se dostávají např. prostřednictvím průsaků z neřízených skládek. Organické polutanty se taktéž dostávají do povrchových vod, a to jejich nedostatečným odstraněním v čistírnách odpadních vod, v důsledku ropných havárií nebo i odtokem z hnojených polí.

Nebezpečí organických polutantů, které se nacházejí ve vodách a sedimentech, spočívá v jejich toxicitě především pro vodní organismy. Tato toxicita může být ve vyšších koncentracích akutní, v nižších pak chronická. Prostřednictvím potravinového řetězce nebo samotné vody se mohou tyto látky dostat i k člověku.

Vzhledem k vysokému počtu organických polutantů a jejich rozmanité struktuře, je důležité při monitoringu postihnout co nejširší spektrum těchto látek. Prostřednictvím necíleného screeningu je možné stanovit v dané matici životního prostředí celou oblast organických kontaminantů a určit tak celkovou úroveň antropogenního znečištění kvalitativně i kvantitativně [1, 2, 3]. Necílený screening se nejčastěji využívá pro monitoring znečištění řek a odpadních vod [4].

Pro stanovení látek přítomných ve vodách, příp. sedimentech je třeba použít nejprve metodu pro předčištění a zakoncentrování látek. K tomu se využívá extrakčních technik:

- pro vodné vzorky jsou to především LLE, SPE, SPME [4, 5, 6]
- pro sedimenty se využívá extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty (PSE) s následnou frakcionací extraktu kolonovou chromatografií, která, při použití různých typů rozpouštědel, rozdělí uhlovodíky na jednotlivé frakce dle jejich polarit [1]

K analýze sloučenin lze využít destruktivní i nedestruktivní metody stanovení; z nedestruktivních metod se používají především NMR a FTIR [1], z destruktivních pak GC-MS, GC-GC-MS, GC-FID, UPLC-TOF [1, 7].

Při řešení této diplomové práce byla ke stanovení organických polutantů ve vodách využívána sekvenční extrakční metoda LLE (extrakce kapalina-kapalina), pro stanovení v sedimentech PSE (tlaková extrakce rozpouštědlem) s následnou frakcionací extraktu kolonovou chromatografií. Analýza získaných frakcí byla provedena pomocí kompletní ortogonální dvojrozměrné plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GCxGC-TOF MS). Cílem práce bylo pomocí optimalizované metody necíleného screeningu charakterizovat zatížení okolí skládky komunálního odpadu v Hrádku u Pacova a čistírny odpadních vod Modřice.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Skládka Hrádek u Pacova

Skládka Hrádek u Pacova je stavba ekologického charakteru, která řeší nakládání s odpady v okrese Pelhřimov.

Jedná s o skládku řízenou a izolovanou s technickým zabezpečením, určenou pro ukládání tuhého komunálního odpadu. Skládka je řazena dle vyhlášky č. 294/2005 do skupiny S-OO3 - skládky nebo sektory skládek určené pro ukládání odpadů kategorie ostatní odpad s podstatným obsahem organických biologicky rozložitelných odpadů, které nelze hodnotit na základě jejich vodného výluhu, a odpadů z azbestu.

Areál skládky se nachází v blízkosti řeky Trnavy a jejího bezejmenného přítoku a leží uvnitř třetího pásma hygienické ochrany vodárenské nádrže Želivka – Švihov [8].

2.1.1 Popis skládky Hrádek u Pacova

V areálu skládky se nachází provozně sociální budova sloužící pro provozní účely skládky, dále hala pro mechanismy, která je využívána jako dílna pro opravu vozidel a pracovních strojů, váha, která slouží pro zajištění evidence množství přiváženého odpadu a mycí rampa zajišťující očištění podvozků svozových vozidel opouštějících areál skládky. Hned u vjezdu do areálu skládky se nachází shromaždiště a překladiště druhotných surovin s třídící linkou. Součástí areálu je i rybník, který slouží jako zdroj užitkové vody pro doplňování vody do zásobní jímky u mycí rampy a do sběrných jímek pro postřik skládky. Rybník slouží též jako zdroj vody pro případ požáru skládky.

Vlastní skládka je členěna na etapu I. o kapacitě 89 500 m³, na etapu II. o kapacitě 220 400 m³ a etapu II – dokončení o kapacitě 303 400 m³.

Bazén skládky I. etapy je částečně zapuštěný izolovaný bazén s obvodovými zemními hrázemi pro ukládání odpadů. Jeho součástí je jímací drenážní systém výluhových vod ve dně (plošný šterkový drén a drenážní potrubí z HDPE).

Bazén skládky II. etapy je také částečně zahloubený, doplněný ze tří stran zemními hrázemi pro ukládání odpadů. Izolace bazénů je kombinovaná v podobě minerálního těsnění a izolační fólie z HDPE tloušťky 2 mm.

Bazén skládky II. etapy – dokončení je pokračováním etapy II. směrem k osadě Hrádek a navýšení etapy I. a II o 2x4 m. Přírodní podkladová vrstva bude doplněna umělou vrstvou v podobě bentonitové rohože a na ní bude položeno fóliové těsnění z HDPE napojené navařením na těsnění bazénu II. etapy [8].



Obr. č. 1: II. etapa - dokončení skládky Hrádek u Pacova

2.1.1.1 Průsakové a srážkové vody

Průsakové výluhové vody z izolovaných bazénů skládky jsou jímány drenážním systémem umístěným nad izolací skládky a přes sběrač, který navazuje na sběrné potrubí ve dně skládky, jsou svedeny do záchytné bezodtokové sběrné jímky. Tyto sběrné jímky drenážní vody prosáklé tělesem skládky jsou tvořeny železobetonovou nádrží rozdělenou na dvě oddělené komory. V přiléhající komoře jsou umístěna čerpadla a veškerá potrubí potřebná ke zpětnému postřiku odpadů uložených na skládce. Tímto způsobem je snižována prašnost skládky v období letních měsíců a zároveň je udržována optimální vlhkost skládky potřebná k biodegradacím procesům probíhajících uvnitř tělesa skládky. Přebytek drenážní vody je vyvážen cisternou do čistírny odpadních vod v Pacově.

Srážková voda z provozního areálu je zachytávána příkopy a sváděna do rybníka. Využívá se pro postřik ztuhnutých odpadů v případě nedostatku skládkových vod nebo k doplnění zásobní jímky u mycí rampy. Vyústění dešťové kanalizace do rybníka je vybaveno nornou stěnou, sloužící k zachycení případných splachů ropných látek ze zpevněných ploch provozního areálu skládky. Zachycené ropné látky jsou z hladiny stahovány fibroilovou tkaninou a ukládány do určené nádoby ve skladu nebezpečných odpadů s odvozem ke spalení [8].

Složení průsakových vod

Složení průsakových vod souvisí s mikrobiálními a chemickými procesy probíhajícími ve skládce. Průsaková voda je obohacena biologickými a chemickými škodlivinami, které jsou produkty těchto procesů. Složení a obsah kontaminantů v jednotlivých výluzích se liší v závislosti na druhu odpadu, jeho způsobu ukládání a hutnění a na charakteru a množství vstupující vody do skládky. Navzdory těmto rozdílům existuje celá řada položek, které jsou společné pro všechny výluhy. Patří sem například obsah organických látek, vyjádřený jako biochemická nebo chemická spotřeba kyslíku, obsah dusíku (amoniakální a organický), síra,

těžké kovy, anorganické soli a syntetické organické sloučeniny, které jsou vzhledem k jejich značnému rozšíření v průmyslu i v domácnostech přítomny ve všech typech skládek. K nejběžnějším z těchto látek patří:

- aromatické uhlovodíky ropného původu (benzen, toluen, xylen)
- chlorované aromatické uhlovodíky (chlorfenoly, chlorbenzeny, pentachlorfenol)
- dusíkaté aromatické sloučeniny (nitrotolueny, nitrofenoly)
- chlorovaná aromatická rozpouštědla (trichlorethylen, tetrachlorethylen, dichlormethan a tetrachlormethan)

Těžké kovy se ve výluhu objevují především díky agresivním mastným kyselinám, které rozpouštějí kovové části odpadu. Tyto mastné kyseliny produkují kyselinotvorné bakterie [9].

2.1.1.2 Kontrola a monitoring

Účelem monitorovacího systému je dozor nad funkčností technických i přírodních aspektů zabezpečení skládky. Tento systém musí být zprovozněn před zahájením skládkování, aby byl zdokumentován výchozí stav území. Monitorování se provádí pro podzemní a povrchové vody a pro ovzduší [10].

Monitoring podzemní vody

Areál skládky je vybaven 7 kontrolními monitorovacími vrty ve směru proudění podzemní vody ze skládky (M1 – M7) a jedním monitorovacím vrtem na hraně bazénu II. etapy - dokončení (M9) ve směru proudění podzemní vody od obce Hrádek na skládku. Tyto vrty slouží pro odběr vzorků podzemní vody.

Kompletní rozbor je prováděn jednou za pět let od uvedení skládky do provozu. Hodnoceny jsou tyto ukazatele: pH, vodivost, BSK₅, CHSK – Cr, amonné ionty, dusitany, dusičnany, Hg, Ni, Cu, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Pb, As, Cd, Zn, CN_{celk.}, chlorované uhlovodíky CIU_{celk.}, PCB_{celk.} a PAH_{celk.}

Běžné rozборы se provádí ze všech vrtů dvakrát ročně v jarních a podzimních měsících. Stanovuje se při nich: pH, vodivost, BSK₅, CHSK – Cr, amonné ionty, dusitany, dusičnany, Hg, Ni, Cu, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Pb, As, Cd.

Odběry a rozборы jsou prováděny akreditovanou laboratoří. Jakékoliv odchýlení o více než 20 % od kvality vody stanovené úvodním rozbořem je nutné hlásit a projednat s příslušným vodohospodářským orgánem [8].



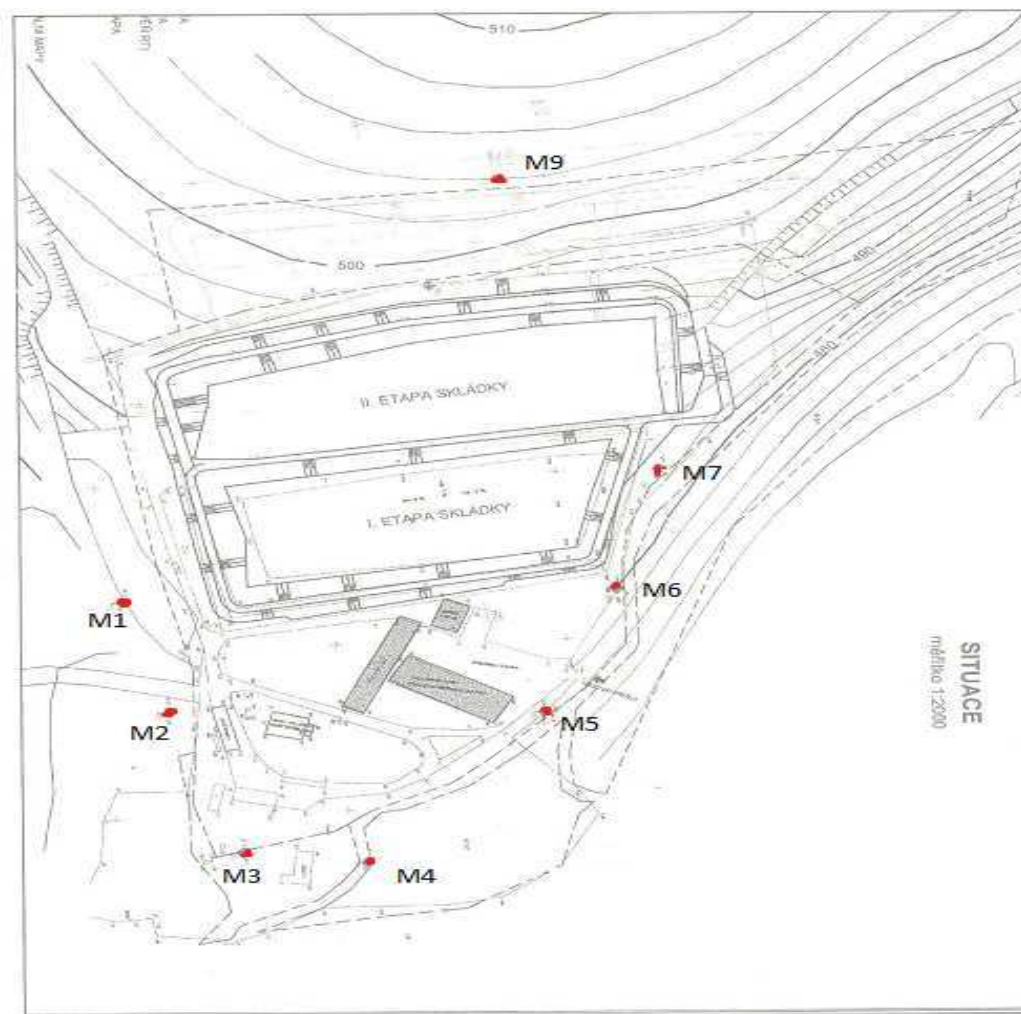
Obr. č. 2: Monitorovací vrt M3

Monitoring povrchové vody

Kvalita vody se sleduje na základě rozborů v rozsahu běžného rozboru podzemní vody. Rozbor je prováděn jedenkrát do roka při příležitosti odběru vody z monitorovacích vrtů. Kontrolu kvality vody je nutné provádět i z rybníka v areálu skládky, kam vede dešťová kanalizace z provozního areálu skládky [8].

Monitoring průsakové skládkové vody

Kvalita vody se sleduje na základě rozborů v rozsahu běžného rozboru podzemní vody. Rozbor je prováděn jedenkrát do roka při příležitosti odběru vody z monitorovacích vrtů. Množství výluhové vody ze skládky ve sběrných jímkách se sleduje denně [8].



Obr. č. 3: Rozmístění monitorovacích vrtů M1-M9 v areálu skládky

2.2 Čistírna odpadních vod v Modřicích

Čistírna odpadních vod v Brně – Modřicích slouží k čištění odpadních vod z Brna, Kuřimi, Modřic, Želešic, České u Brna, Šlapanic, Bedřichovic, Ostopovic, Moravských Kněnic, Lipůvky, Podolí, Ponětovic a Rozdrojovic. V současné době je na čistírnu odpadních vod v Modřicích napojeno přibližně 373 800 ekvivalentních obyvatel. Odpadní voda se na ČOV přivádí systémem kanalizačních stok a prostřednictvím soustavy kanalizačních stok. Maximální průtok vypouštěných odpadních vod: $Q_{max} = 4222 \text{ l.s}^{-1}$, za jeden rok proteče ČOV v Modřicích 61520 m³ odpadních vod [11].

2.2.1 Průběh čištění odpadních vod

2.2.1.1 Mechanické čištění

Přes přítokový objekt, který plní funkci rozdělovací komory, přitéká na čistírnu surová odpadní voda. Za deště se při vysokém přítoku voda kumuluje v dešťové nádrži, která má kapacitu 10 500 m³. Po dešti je odpadní voda přečerpávána zpět do ČOV. Voda, která přitéká do ČOV, je zbavována hrubého šterku v lapáku šterku a poté protéká jemnými, strojně stíranými česlemi. Shrabky z česlí se lisují a propírají vodou. Voda z česlí gravitačně odtéká do

provzdušňovaného lapáku písku, který je vybaven separací tuku. Písek se třídí a pere a poté se uloží do kontejneru. Voda se dále vede kanálem ke šnekové čerpací stanici. Zde se čerpá do rozdělovacího objektu a dělí na šest usazovacích nádrží. V bezdeštném období jsou zapojeny maximálně čtyři usazovací nádrže, při dešti se zapojí i dvě zbývající. V usazovacích nádržích se odstraňují usaditelné látky [11].

2.2.1.2 *Biologické čištění*

Aktivace:

Po mechanickém vyčištění se odpadní voda přivádí potrubím do mezičerpací stanice a odtud se čtyřmi čerpadly přečerpává do aktivace. Aktivace je rozdělena do dvou linek, každá se dvěma samostatnými drahami, které lze provozovat samostatně nebo společně. Nejdříve se voda přivádí do anaerobní nádrže, kde probíhá defosfatace. Následně jde do oběhové anoxické nádrže s funkcí předřazené denitrifikace a naposledy se přivádí do oxické části s jemnobublinnou aerací. V první části aktivace, v předřazené denitrifikaci je vratný kal z dosazovacích nádrží pro dosažení účinné defosfatace zbaven dusičnanů denitrifikací. Odbourávání fosforu probíhá převážně biologicky, ale v zimním období nebo pro snadnější dosažení předepsaných limitů se dává síran železitý.

Po aktivaci dochází v 6 dosazovacích nádržích k usazení a oddělení aktivovaného kalu. Usazený kal se vede přes čerpací stanici vratného kalu do preanoxické zóny aktivace. Aktivovaný přebytečný kal, odebíraný z aktivace, se zpracovává v kalovém hospodářství [11].

2.2.2 **Složení odpadní vody**

Odpadní vodu můžeme definovat jako vodu, která byla použita mimo vodní zdroj a jejíž kvalita (složení, teplota) byly lidskou činností pozměněny. Podle původu ji dělíme do dvou kategorií:

- *splaškové odpadní vody* – vody z domácností a sociálních zařízení závodů (záchodů, kuchyní, umýváren), které neobsahují průmyslové odpadní vody. Hlavní podíl znečišťujících organických látek v těchto vodách pochází z moči a fekálií. Dále tyto vody obsahují součásti pracích a mycích prostředků (mýdla, tenzidy, uhličitany, fosforečnany atd.). Z organických látek jsou nejvíce zastoupeny sacharidy, lipidy a aminokyseliny [12, 13].
- *průmyslové odpadní vody* – vznikají při průmyslovém zpracování surovin. Tyto vody se velmi liší svým chemickým složením i fyzikálními vlastnostmi, a to podle technologických procesů, ve kterých se voda použila. Většinou se jedná o směs rozličných odpadních vod z jednotlivých výrobních procesů [12, 13].

V posledních třiceti letech došlo díky rozvoji čištění odpadních vod k poklesu zatížení toků v ČR nespecifickým organickým znečištěním, charakterizovaným např. hodnotami NL, CHSK, BSK. Do popředí se však dostávají nové, specifické organické polutanty, které se do odpadních vod dostávají až po použití člověkem. Tyto látky jsou známé pod pojmem PPCP (Pharmaceutics and Personal Care Products) a obecně mezi ně patří léčiva, hygienické přípravky, kosmetické přípravky atd. [14, 15].

2.3 Sedimenty

Sediment můžeme definovat jako látku, která vznikla erozí starších hornin, transportem horninového materiálu a následným usazováním transportovaných minerálních částic a úlomků. Přenos produktů eroze je zajišťován především proudící vodou, dále, v menší míře větrem nebo ledem. Sediment je důležitou součástí vodního ekosystému, poskytuje úkryt mnohým vodním organismům, ale také slouží jako hlavní úložiště pro perzistentní a toxické chemické látky antropogenního původu [16, 17].

2.3.1 Znečištění sedimentů

Sedimenty jsou citlivými indikátory znečištění povrchových vod. Jejich kvalitativním hodnocením zjistíme míru zatížení vodního ekosystému znečišťujícími látkami, které v nich mohou být detekovány i tehdy, když jsou jejich koncentrace ve vodném prostředí pod mezí detekce [19].

Mezi tyto látky patří především toxické kovy (Cd, Zn, Mn, Hg, Pb atd.) a organické mikropolutanty (PCB, PAH, rezidua pesticidů a ropných látek), které jsou toxické již při velmi nízkých koncentracích, řádově ppm [16].

K záchytu organických polutantů v sedimentech dochází díky vysokému specifickému povrchu minerálních částic a specifickým mikrobiálním procesům, které probíhají v anaerobním prostředí sedimentu. Sorpci taktéž usnadňuje vysoký obsah organické hmoty, na kterou se vážou především ve vodě nerozpustné organické sloučeniny lipofilního charakteru. Obecně je obsah znečišťujících látek v sedimentu závislý na podílu organické složky v sedimentu, jeho stáří a koncentraci látek ve vodě [18].

2.4 Extrakce

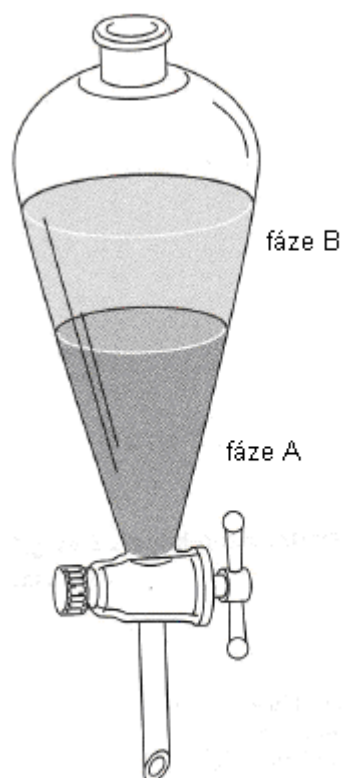
Jedná se o separační proces, při kterém dochází k přechodu složky směsi přes fázové rozhraní z jedné fáze do fáze druhé. Složky se mezi tyto vzájemně nemísitelné fáze rozdělují na základě různé rozpustnosti v obou fázích.

Extrakční metody se využívají na oddělení, zakoncentrování nebo vyčištění požadované složky od nežádoucích příměsí a patří mezi nejčastěji používané metody při přípravě vzorku k analýze [20, 21].

2.4.1 Extrakce kapalina – kapalina (LLE)

Při extrakci z kapaliny do kapaliny se složky z roztoku (ve většině případů vodného roztoku) převádějí do extrahovačla, které se s vodou prakticky nemísí (zpravidla organické rozpouštědlo). Požadovanou separaci můžeme získat úpravou experimentálních podmínek při extrakci (např. změnou pH roztoku, výběrem vhodného rozpouštědla nebo tvorbou komplexních sloučenin) [20].

Jedná se o velmi rychlou a jednoduchou techniku, kterou můžeme použít pro izolaci organických i anorganických látek. Hlavní podmínkou je zabezpečit dobrý kontakt mezi oběma fázemi např. vytřepáváním v dělicí nálevce po dobu několika minut [22, 23].



Obr. č. 4: Extrakce kapalina - kapalina [24]

2.4.2 Extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty (PSE)

Metoda PSE je v principu extrakční proces tuhá látka-kapalina, prováděný za zvýšené teploty (50 – 200 °C) a tlaku (cca 10 - 15 MPa), což vede ke zvýšení extrakční účinnosti, zkrácení doby extrakce a snížení spotřeby rozpouštědla. Používá se pro extrakci analytů z pevných nebo polopevných vzorků [25, 27].

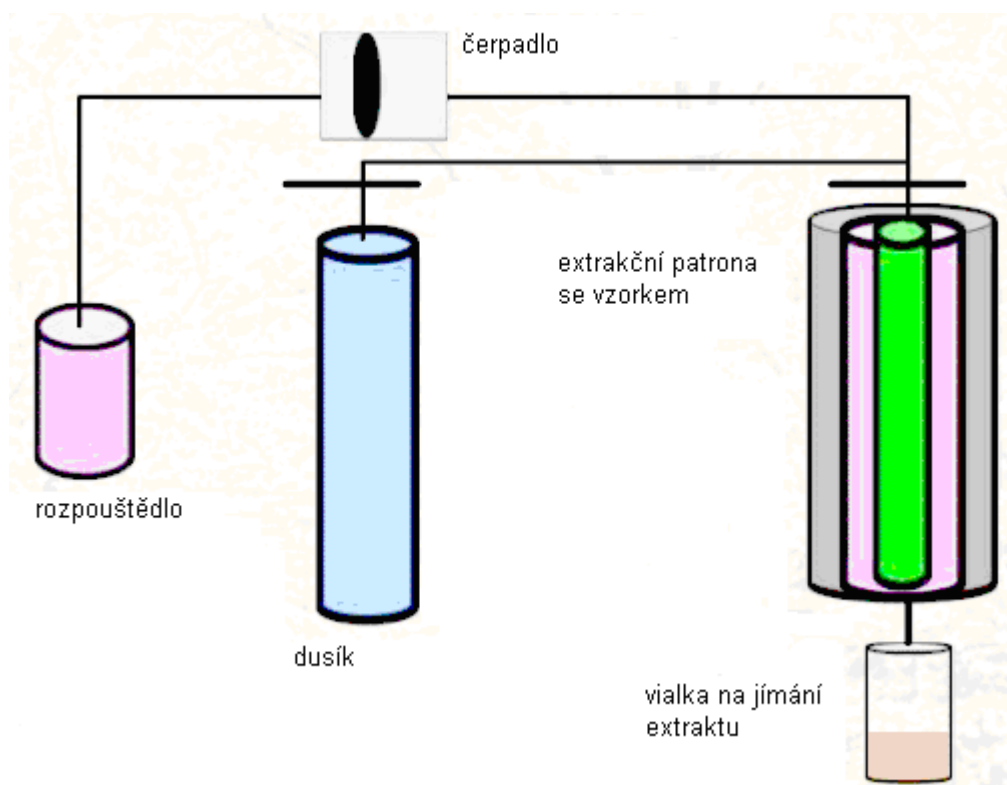
Zvýšením teploty dochází ke snížení viskozity rozpouštědel, což vede k jejich lepšímu průniku do částecek matrice. Dále se také snižuje povrchové napětí rozpouštědel, roztoků a matrice, díky čemuž dochází ke zvýšení rozpustnosti analytů v extrakčním rozpouštědle. Ke zvýšení účinnosti extrakce přispívá i zvýšení hodnot difuzních koeficientů extrahovaných látek v extrakčním činidlu. Pro udržení rozpouštědla v kapalném stavu při teplotách nad jeho atmosférickým bodem varu je potřeba zvýšený tlak.

Ve vzorcích, u kterých jsou analyty uzavřeny v pórech matrice, nám použití vyšších tlaků usnadní extrakci, a to tím, že dojde k natlačení rozpouštědla do pórů matrice.

Zařízení pro PSE můžeme rozdělit na několik funkčních celků: [25]

- vysokotlaké čerpadlo
- extrakční cela
- zásobník inertního plynu
- zařízení pro záchyt extraktu
- systém ventilů

Tato moderní technika si v současné době získává stále větší popularitu a její použití v různých aplikacích narůstá [26].



Obr. č. 5: Schéma PSE [28]

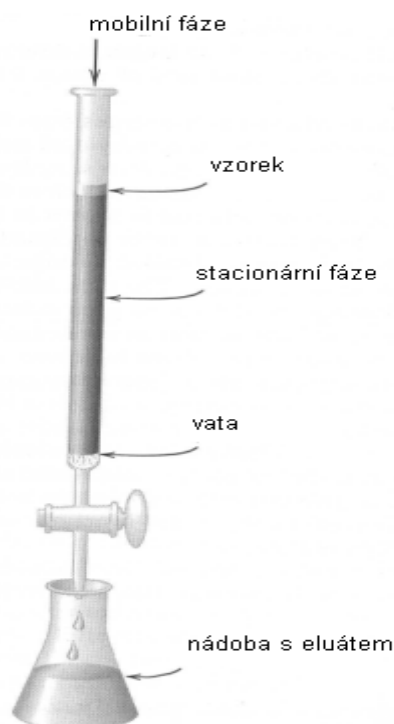
2.5 Kolonová chromatografie

Principem separace analytů kolonovou chromatografií je jejich různá afinita k mobilní kapalně fázi a stacionární fázi, která tvoří náplň chromatografické kolony. Rychlost průniku složek kolonou je různá v důsledku různé afinity k fázím v koloně. Z kolony budou vymývány rychleji složky s malou afinitou k stacionární fázi než složky s větší afinitou.

Kolonová chromatografie je realizována v různých systémech: [20]

- kapalina – kapalina (rozdělovací chromatografie)
- kapalina – adsorbent (adsorpční chromatografie)
- kapalina – gel (gelová chromatografie)
- kapalina – ionex (ionexová chromatografie)

V klasickém experimentálním uspořádání se kolonová chromatografie realizuje ve skleněné koloně s průměrem 1-2 cm a délkou 20-100 cm. Na dně kolony je vata sloužící k zachycení náplně a kohout, kterým se reguluje průtok mobilní fáze. Do kolony se umístí náplň; nadávkuje se vzorek a začne se přivádět mobilní fáze, která protéká kolonou účinkem gravitace, přetlakem inertního plynu nebo použitím nízkotlakých laboratorních mikročerpadel [20].



Obr. č. 6: Klasické uspořádání kolonové chromatografie [23]

2.5.1 Adsorpční kapalinová chromatografie

Při tomto typu chromatografie je separace látek závislá na rovnováze, která se ustaluje na rozhraní kapalina – tuhá fáze a na relativní rozpustnosti látek v mobilní fázi. Molekuly rozpuštěné látky a rozpouštědla nepřetržitě přicházejí do styku s povrchem, jsou přechodně zadržovány, a poté opět přecházejí do pohyblivé fáze. Po desorpci se molekuly analyzovaných látek pohybují stejnou rychlostí jako mobilní fáze, proto o úspěchu separace rozhoduje hlavně zpomalení na adsorbentu [20].

Velkou pozornost je třeba věnovat výběru mobilní fáze, protože její vlastnosti ovlivňují selektivitu, rozlišovací schopnost a rychlost pohybu analyzovaných látek chromatografickou kolonou. Výběr mobilní fáze (nejčastěji běžná rozpouštědla nebo jejich směsi) určuje její eluční síla, prchavost, viskozita, typ adsorbentu a charakter složek vzorku [20, 29].

2.5.1.1 Adsorbenty

Vlastnosti adsorbentů závisí na jejich specifickém povrchu, chemickém složení a geometrickém uspořádání atomů nebo funkčních skupin na povrchu.

Při použití klasické kolonové chromatografie se používají adsorbenty s relativně velkou zrnitostí a menší homogenitou zrn, protože tlakový spád v koloně je velmi malý a průtok mobilní fáze je zajišťován samospádem nebo použitím nízkotlakých laboratorních čerpadel. Mezi nejčastěji využívané adsorbenty patří: [20]

- *silikagel* – jedná se o polární adsorbent semikrystalické nebo amorfni struktury s velikostí pórů kolem 10 nm a specifickým povrchem mezi 100 – 500 m².g⁻¹. Existují

i jiné druhy lišící se zejména velikostí specifického povrchu, které ale nejsou pro chromatografické účely využívány. Povrch silikagelu je pokryt polárními hydroxylovými skupinami, které mají schopnost tvořit vodíkové můstky, a tím interagovat se separovanými látkami. Jeho dalším charakteristickým rysem je kyselost povrchu ($\text{pH} = 3 - 5$), což způsobuje silnou retardaci bazických látek. Na vzduchu silikagel velmi snadno adsorbuje vodu a tím se deaktivuje, a proto je nutné ho před použitím aktivovat. Nejčastěji se doporučuje zahřívání na $180 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 hodin [29, 30].

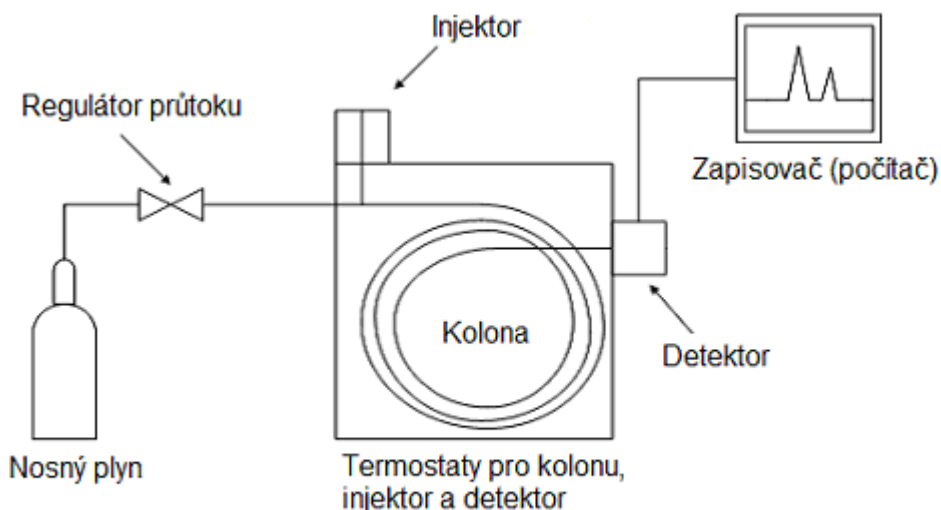
- *oxid hlinitý (alumina)* – jedná se o krystalickou γ -formu oxidu hlinitého, který byl podle stupně aktivace pokryt hydroxylovými skupinami reagujícími s adsorbátem za tvorby vodíkových vazeb. Specifický povrch bývá v rozmezí $100 - 250\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Na povrchu krystalků oxidu hlinitého se nacházejí aktivní centra, která vytvářejí silné elektrostatické pole (pozitivní i negativní). Při přiblížení adsorbátu k povrchu aluminy dochází k jeho adsorpci. Charakteristickým rysem aluminy je bazicita jejího povrchu ($\text{pH} = 8 - 11$). Aktivace probíhá většinou zahříváním na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu několika hodin [29, 30].
- *florisil* – je to polární adsorbent, v podstatě křemičitan hořečnatý, jehož vlastnosti se blíží kyselému oxidu hlinitému. Většinou je i pořadí eluovaných složek stejné jako na alumině [29, 30].

2.6 Plynová chromatografie

Chromatografie je obecně separační metoda, jejímž principem je rozdělování složek analytu mezi dvě vzájemně nemísitelné fáze – mobilní (pohyblivou) a stacionární (nepohyblivou) fázi. Plynová chromatografie využívá k dělení zplyněných složek vzorku systém s plynou mobilní fází [31].

Podle typu stacionární fáze se plynová chromatografie dělí na:

- *Adsorpční plynovou chromatografii (GSC)*: stacionární fází je adsorbent (aktivní uhlí, silikagel) a distribuce mezi obě heterogenní fáze je založena na adsorpci.
- *Rozdělovací plynovou chromatografii (GLC)*: stacionární fází je netěkavá kapalina zakotvená na chemicky inertním nosiči. Jako nosič se nejčastěji se používají různé druhy křemelin s chemicky upravovaným povrchem částic vykazujícím minimální aktivitu. Jako zakotvené kapalně fáze se využívají polyethylenglykoly, polysiloxany nebo polyestery. Distribuce mezi obě heterogenní fáze je založena na rozpouštění [32].



Obr. č. 7: Schéma plynového chromatografu [32]

2.6.1 Nosný plyn a regulátor průtoku

V plynové chromatografii slouží nosný plyn pouze k transportu analytů kolonou. Neinteraguje se separovanými složkami analyzované směsi ani se stacionární fází (nerozpouští se v ní). Nejčastěji se používá inertní plyn např. helium, vodík, dusík nebo argon.

K nastavení tlaku nosného plynu, případně k udržení konstantní průtokové rychlosti nosného plynu během analýzy nebo k jejímu programování slouží regulátor průtoku [31], v moderních přístrojích elektronického typu.

2.6.2 Injektor

Injektor vzorku slouží k dávkování analyzovaného vzorku do plynového chromatografu a separační kolony a k převedení vzorku do plynného stavu. Nástřik je možno provádět jak ručně, tak automaticky pomocí speciální plynotěsné mikrostříkačky s jehlou, která propíchně septum injektoru. Teplota nástřiku je obvykle 50 °C nad bodem varu nejméně volatilní složky vzorku, maximálně 300 – 350 °C. Kapalný vzorek je ve vyhřátém injektoru dávkován do proudu nosného plynu, kde dochází k jeho mžikovému odpaření, a dále je unášen do kolony, v níž dochází k separaci látek analyzované směsi [31, 33].

Dávkování vzorku do náplňové kolony lze provádět dvěma způsoby:

- nad ústí kolony umístěné na konci injektoru
- přímo na kolonu

Dávkování vzorku do kapilárních kolon můžeme provádět také různými technikami. Mezi nejvíce využívané techniky patří:

- dávkování s děličem toku (*split injektor*) - používá se v případě, když vzorek obsahuje vyšší koncentrace analyzovaných složek. Po vypaření se vzorek smíchá s nosným plynem a rozdělí na dvě části. Jedna část (obvykle 0,1 -10 %) vstupuje na kolonu a je využita pro vlastní analýzu a druhá část odchází do ovzduší laboratoře.
- dávkování bez děliče toku (*splitless injektor*) – používá se při analýze zředěných vzorků. V principu se jedná o stejnou techniku jako je dávkování s děličem toku –

vzorek se po vypaření smíchá s nosným plynem, na kolonu ale vstupuje celý objem vzorku (nic neodchází do ovzduší laboratoře).

- *dávkování přímo do kapilární kolony* (on column injektor) – tato metoda je vhodná pro tepelně labilní sloučeniny a rovněž pro vzorky obsahující složky výrazně se lišící body varu, neboť zde nehrozí nebezpečí diskriminace.
- *dávkování s programově zvyšovanou teplotu vypařování vzorku* [31]

2.6.3 Kolony v plynové chromatografii

V plynové chromatografii lze použít dva typy kolon, a to náplňové a kapilární.

- *Náplňové kolony* – trubice o vnitřním průměru nejčastěji 2 - 6 mm a délce většinou 1 - 5 m obsahující inertní nosič se zakotvenou kapalnou fází nebo adsorbent. Jsou vyrobené ze skla nebo kovu (Al, Ni, Cu, nerezová ocel). Jako neaktivní nosič pro zakotvenou fázi se nejčastěji používá křemelina. Používané stacionární fáze jsou různé polaritativy na bázi polysiloxanů, esterů, polyethylenglykolů a dalších [31].
- *Kapilární kolony* – vnitřní průměr kapilár je většinou od 100 do 530 μm a délka bývá v rozmezí 15 – 100 m. Stacionární fáze mají nanosenou na své vnitřní stěně ve formě tenkého filmu. Kapilára vyrobená z taveného křemene je obalena polyimidovou vrstvou, která zajišťuje mechanickou odolnost a pružnost kolony a chrání ji před oxidací. Jsou dnes nejčastěji používanými kolonami v plynové chromatografii [31].

2.6.4 Termostat

Termostaty udržují vhodnou teplotu injektoru, kolony i detektoru. Během analýzy se může udržovat konstantní teplota kolony nebo se teplota mění podle předem nastaveného programu [31].

2.6.5 Detektory v plynové chromatografii

Detektor je obecně zařízení, které zviditelňuje analytický signál. Detektory sledují změnu složení mobilní fáze vycházející z kolony, přičemž převádějí vhodnou fyzikálně – chemickou vlastnost analytu na elektrický signál [31].

- *Plamenový ionizační detektor (FID)* – analyt unášený mobilní fází z chromatografické kolony je spalován v kyslíko – vodíkovém plameni, který hoří mezi dvěma elektrodami, na které je vkládáno stejnosměrné elektrické napětí. Zde dojde k ionizaci molekul složek. Přítomnost organických látek se projeví zvýšením vodivosti, která je úměrná koncentraci organických sloučenin v nosném plynu. Tento detektor poskytuje odezvu na téměř všechny organické látky a pro uhlovodíky odezva závisí na počtu uhlíkových atomů v molekule [31].
- *Detektor elektronového záchyty (ECD)* – tento detektor vyžaduje přítomnost přídavného plynu s konstantním průtokem – nejčastěji se používá dusík. Analyt vycházející z chromatografické kolony prochází okolo β – zářiče (^{63}Ni nebo tritium na platině). Nosný plyn je vlivem β záření ionizován, čímž vzniká konstantní proud elektronů. V přítomnosti organických sloučenin s elektronegativními skupinami, jako jsou halogeny nebo peroxidy, dochází ke snížení ionizačního proudu. Toto snížení proudu je mírou koncentrace daných elektronegativních atomů [31, 33].

- *Tepelně vodivostní detektor (TCD)* – tento detektor sleduje změnu tepelné vodivosti nosného plynu, který vychází z chromatografické kolony. Skládá ze zahřívaného odporového vlákna, které se ochlazuje proudícím nosným plynem. Protože tepelná vodivost nosného plynu se separovanými složkami je jiná než čistého nosného plynu, změní se teplota odporového vlákna a změní se i jeho elektrický odpor, což je registrováno jako signál. Tento detektor se používá zejména při analýze permanentních plynů [31].
- *Hmotnostně spektrometrický detektor (MS)* – analyzované látky jsou unášeny z chromatografické kolony nosným plynem do iontového zdroje, kde dochází k jejich ionizaci. Ionty urychlené působením elektrického pole se separují analyzátořem vlivem elektrického a magnetického pole a detekují se detektorem [34].

2.6.6 Derivatizace v plynové chromatografii

Derivatizace je proces, při kterém je analyt chemicky pozměněn tak, aby vznikla nová chemická látka, která má vhodnější vlastnosti pro separaci a detekci než původní sloučenina [35]. Plynová chromatografie je technika, která je schopna analyzovat složité směsi látek, nicméně některé vzorky musí být pro tuto metodu vhodně upraveny a k tomu nám slouží právě derivatizace [36].

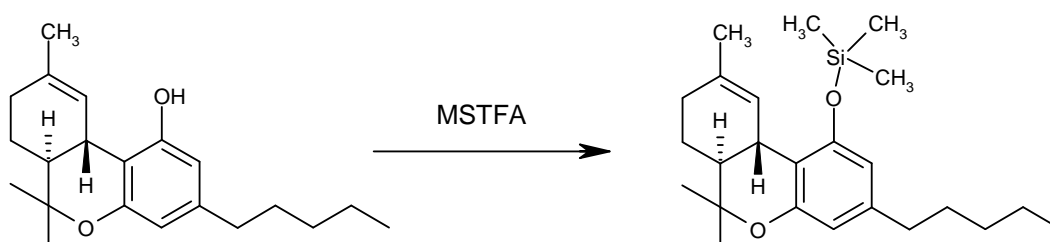
Využíváme ji pro:

- dosažení lepšího tvaru píku
- zlepšení chemické stability termolabilních látek
- zlepšení volatility analytů
- zvýšení citlivosti detekce cílových analytů
- snížení polaritý [36]

Plynová chromatografie využívá následující derivatizační postupy:

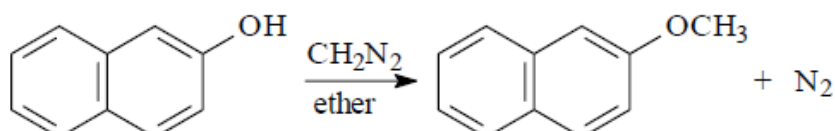
- *silylace* – silylační činidla reagují se sloučeninami, které mají ve funkční skupině aktivní vodík (-COOH, -OH, -NH, -SH), který je následně nahrazen alkylsilyl skupinami, např. trimethylsilyl. Mezi nejčastěji používaná silylační činidla patří:
 - trimethylsilylimidazol (TMSI)
 - bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA)
 - trimethylchlorsilan (TMS)
 - N,O-bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA)
 - N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (MSTFA) [36,37,42]

Příklad silylační reakce: silylace tetrahydrokanabinolu [43]



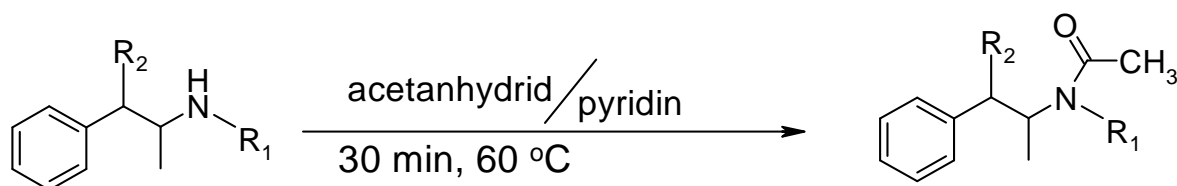
- *alkylace* – alkylační činidla reagují s aktivním vodíkem na aminech a na kyselých hydroxylových skupinách a nahrazují ho alkylem. Jako alkylační činidla se používají:
 - diazomethan
 - methanolický roztok HCl
 - N,Ndimethylformamiddiethyl acetyl [36, 37, 42]

Příklad alkylační reakce: methylace 2-naftolu diazomethanem [43]



- *acylace* – acylační činidla (acetanhydrid, trifluoroacetanhydrid, pentafluoropropionanhydrid) jsou zaměřena na vysoce polární funkční skupiny, obsažené například v sacharidech a aminokyselinách [36,37,42].

Příklad acylační reakce: acetylace amfetaminů[43]



R₁, R₂ = H amfetamin

2.7 Kompletní dvojrozměrná plynová chromatografie (GCxGC)

Metoda dvojrozměrné plynové chromatografie se nejčastěji využívá pro separaci složitých směsí volatilních a semivolatilních sloučenin, kdy klasická jednorozměrná analýza nemá dostatečnou separační účinnost. Při GCxGC je vzorek separován na dvou kolonách s odlišnou selektivitou (např. polární x nepolární), které jsou spojeny modulátorem. Modulátor zadržuje efluent z primární kolony v pravidelných intervalech (obvykle v rozmezí 2 - 6 s) a následně ho dávkuje v úzkých zónách na krátkou sekundární kolonu, na níž probíhá rychlá separace v řádech několika sekund. Každý pík eluující se z primární kolony je modulován několikrát, čímž je zachováno chromatografické rozlišení z první dimenze. Dochází tedy ke kompletní separaci vzorku dvěma odlišnými mechanismy, tj. ve dvou dimenzích. Výsledkem je dvojrozměrný vrstevnicový diagram, ve kterém X, Y pozice daného píku odpovídá jeho elučnímu času na první a druhé koloně. Mezi hlavní výhody této techniky patří zvýšení separační účinnosti, zvýšení citlivosti a zlepšení poměru signál/šum [38, 39, 40].

2.7.1 Instrumentace

Instrumentace dvourozměrné plynové chromatografie je v podstatě shodná s klasickou metodou. Rozdíl je pouze v tom, že k 2-D plynovému chromatografu je přidána druhá kolona umístěná v malém sekundárním termostatu, separátně ovládaném, a modulátor, termostatovaný obdobným způsobem.

2.7.1.1 Modulátor

Modulátor je nejdůležitější součástí každého GCxGC systému. Je to spojení (interface) mezi primární a sekundární kolonou. Jeho hlavní funkcí je zachytit úzké frakce eluátu z primární kolony, a po fokusaci je rychle uvolnit v pravidelných intervalech do sekundární kolony. Tímto se zabrání smísení analytů a záměně pořadí postupujících skupin v druhé koloně. Modulátory jsou z hlediska jejich konstrukce klasifikovány do dvou skupin: [39, 41]

- *termální modulátory*
- *ventilové modulátory*

V praxi jsou častěji používány termální modulátory, z nichž je nejznámější kryogenní modulátor. Skládá se ze dvou trysek a pro zadržení analytů je používán kryogenní způsob (expandovaný CO₂ nebo dusík). Analyty jsou zadrženy v modulátoru pulzem studeného vzduchu, který je zmrazí. Přechodu analytů na sekundární kolonu dosáhneme buď vypnutím modulátoru (vzduch pece zahřívá kapiláru), nebo použitím pulzu horkého vzduchu [39].

2.7.1.2 Kolony

Při použití dvourozměrné plynové chromatografie jsou pro separaci vzorku použity dvě kolony s odlišnou selektivitou.

Primární kolona je většinou nepolární, 15 – 30 m dlouhá s vnitřním průměrem 0,25 - 0,32 mm a s tloušťkou filmu 0,1 - 1 μm. Jako nepolární stacionární fáze je použit 100% polydimethylsiloxan nebo 95% dimethylsiloxan a 5 % difenylsiloxan. Separace je založena na rozdílné volatilitě sloučenin.

Sekundární polární nebo semipolární kolona je mnohem kratší (0,5 – 2 m) a užší (většinou 0,1 mm) s tloušťkou filmu nejčastěji 0,1 μm. Probíhá na ní rychlá separace v řádech několika sekund. Jako stacionární fáze se používají polární sorbenty např. 35 – 50 % difenyl, 65 – 50 % dimethylsiloxan, polyethylenglykol, 14 % kyano-propylfenyl.

Toto uspořádání je nejčastější, ale kombinace, kdy primární kolona byla polární a sekundární nepolární, byly také použity s velkým úspěchem [39, 41].

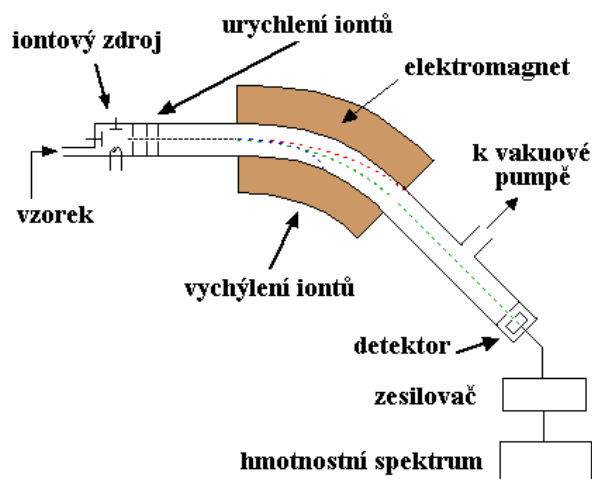
2.8 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je analytická metoda, při které jsou atomy nebo molekuly vzorku ionizovány, separovány na základě hodnoty poměru hmotnosti a náboje (m/z) a poté zaznamenány detektorem [44].

Spojení hmotnostního spektrometru s moderními separačními metodami jako je plynová nebo kapalinová chromatografie umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu látek v komplexních matricích. V dnešní době je stále více používanou technikou.

Hlavními částmi hmotnostního spektrometru jsou:

- *iontový zdroj* – z elektricky neutrálních molekul vytváří ionty
- *analyzátor* – dělí ionty na základě jejich poměru m/z
- *detektor* – ionty opouštějící analyzátor registruje a převádí je na elektrický signál
- *vakuový systém* – v hmotnostním spektrometru udržuje vakuum
- *datasystém* – zpracovává signál detektoru [44, 45]



Obr. č. 8: Schéma hmotnostního spektrometru [46]

2.8.1 Iontový zdroj a techniky ionizace

Veškeré informace poskytnuté hmotnostním spektrem se týkají pouze částic nesoucích náboj – iontů. Proto je analyt opouštějící kolonu plynového chromatografu podroben v iontovém zdroji hmotnostního spektrometru ionizaci.

Ionizační techniky dělíme podle množství dodané energie na měkké a tvrdé. Při měkkých technikách ionizace je energetický přebytek dodaný molekule malý a pravděpodobnost fragmentace primárně vzniklého (kvazi)molekulového iontu je nízká. Při tvrdých technikách dodaná energie postačuje k rozsáhlejší fragmentaci molekulového iontu [46].

Typy ionizačních technik:

- *elektronová ionizace*
- *chemická ionizace*
- *ionizace elektrostatickým polem*
- *nárazem rychlými atomy nebo ionty*
- *ionizace fotony*
- *elektrosprej, termosprej*
- *ionizace laserem za přítomnosti matrice aj.*

Ve spojení hmotnostní spektrometrie s plynovou chromatografií se používají většinou hmotnostní spektrometry s elektronovou (EI) nebo chemickou (CI) ionizací [44].

Elektronová ionizace (EI)

V iontovém zdroji je vzorek ve formě plynu ionizován proudem elektronů, které jsou emitovány žhaveným wolframovým nebo rheniovým vláknem. Potřebnou energii tyto elektrony získávají v elektrickém poli mezi vláknem a protielektrodou. Nejčastěji používaná energie elektronů je 70 eV. Ta postačuje k ionizaci i následné fragmentaci molekuly. Vzniklé fragmenty jsou charakteristické pro danou sloučeninu. Na základě nich pak lze sloučeniny úspěšně identifikovat.

Elektronová ionizace nejběžnější a nejpropracovanější způsob ionizace, řadí se do skupiny tvrdých ionizačních technik [45].

2.8.2 Analyzátoři v hmotnostní spektrometrii

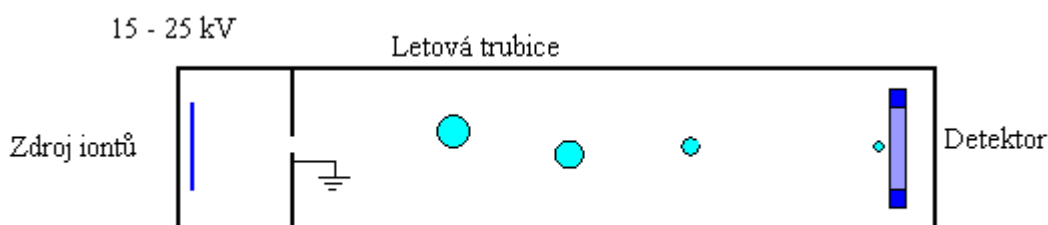
Analyzátoři slouží v hmotnostní spektrometrii k separaci iontů podle jejich poměru hmotnosti a nábojového čísla (m/z). K tomu je využívána řada fyzikálních principů – zakřivení dráhy letu působením statického magnetického a elektrického pole, měření doby letu iontů urychlených na stejnou kinetickou energii [45].

Typy analyzátorů:

- kvadrupólový analyzátor
- trojitý kvadrupol
- 3D iontová past
- lineární iontová past
- analyzátor doby letu [45]

Analyzátor doby letu (Time-of-Flight, TOF)

Průletový analyzátor je nejjednodušším hmotnostním analyzátořem, který je v principu tvořen prázdnou letovou trubicí s vakuem. Ionty z iontového zdroje, urychlené na stejnou kinetickou energii, letí evakuovanou letovou trubicí a separují se na základě jejich odlišné doby letu, která je závislá na hmotnosti iontů. Lehčí ionty pohybující se vyšší rychlostí doletí k detektoru dříve než těžší ionty, které se pohybují nižší rychlostí (viz. Obr. č. 9). Kromě jednoduché konstrukce je jejich výhodou i principiálně neomezený hmotnostní rozsah. Hmotnostní spektrometry využívající TOF analýzy jsou velmi citlivé [45].



Obr. č. 9: Průletový analyzátor TOF [46]

2.8.3 Detektory v hmotnostní spektrometrii

Detektory v hmotnostní spektrometrii můžeme podle způsobu detekce rozdělit do dvou následujících skupin:

- *Detektory pro přímá měření* – detekován je elektrický proud, který vzniká přímým dopadem stanovovaných iontů.
- *Násobičové detektory* – využívají efekt násobení elektronů uvolněných z první konverzní dynody po dopadu iontů. Jsou schopny poskytnout měřitelný signál pro jednotlivé ionty. Patří k nejčastěji používaným detektorům v hmotnostní spektrometrii [46].

Detektor typu MCP (Multi-Channel Plate)

Tento detektor se používá nejčastěji u analyzátorů typu TOF, kde je potřeba zaznamenat rychlé děje a paralelní dopad mnoha iontů. Skládá se ze dvou vrstev se šikmo situovanými mikrokanálky, které na sebe v obou vrstvách uprostřed navazují, ale jsou zalomené, aby skrz destičku detektoru nebylo vidět a ionty nemohly prolétnout. Vnitřní stěny mikrokanálek jsou pokryty materiálem emitujícím elektrony. Mezi vrchní a spodní stranou detektoru je velký potenciálový spád, který stimuluje značné zesílení při dopadu iontů na stěnu mikrokanálku (řádově 10^3 až 10^4) [45].



Obr.č. 10: MCP detektor [45]

2.8.4 Vakuový systém

Vakuový systém slouží k udržení dostatečně kvalitního vakua. U hmotnostních spektrometrů je výhradně používán dvoustupňový vakuový systém. První stupeň je tvořen rotační olejovou vývěvou, druhý buď difúzní vývěvou nebo turbomolekulárním čerpadlem [45].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Optimalizace aktivity silikagelu

3.1.1 Přístroje a zařízení

- Analytické váhy HR - 120, A&D Instruments, Japonsko
- Přístroj EVATERM pro sušení pod dusíkem, Labicom, Česká republika
- Elektrická laboratorní pec L05/11 HT 40, LAC, s.r.o., Rajhrad
- Vakuová odparka BÜCHI, SRN
- Další běžné analytické vybavení laboratoře – kádinky, dělicí nálevky, pipety, vialky, kolony pro kolonovou chromatografii

3.1.2 Chemikálie a standardy

- Silikagel 60 (0,063 – 0,2 mm), for column chromatography, Merck KGaA, SRN
- Pentan, for use in LC and Spectrophotometry, J.T.Baker, USA
- Dichlormetan, for Organic Residue Analysis, J.T.Baker, Nizozemsko
- Pyren
- 9 - fluorenon, 98 %, Sigma Aldrich Chemie GmbH, SRN
- anthracen
- Perylen d₁₂, 98 %, Cambridge Isotope Laboratories, Inc., USA
- Pentadekan, 98 %, Fluka Chemika, Švýcarsko
- Naftalen d₈, 99 %, Cambridge Isotope Laboratories, Inc., USA

3.1.3 Pracovní postup

Byl připraven směsný roztok standardů (pentadekan, anthracen, pyren, perylen d₁₂, naftalen d₈, 9-fluorenon) v dichlormethanu o koncentraci $c = 10 \mu\text{g/ml}$. Do vialky byl napipetován 1 ml tohoto roztoku a odpařen pod dusíkem na cca 0,5 ml. Poté bylo přidáno malé množství neaktivovaného silikagelu, vzorek byl odpařen dosucha a nasypán do kolony pro kolonovou chromatografii na 10 cm vysoký sloupec aktivovaného silikagelu, jehož aktivace byla provedena při 180 °C po dobu 3 hodin. Poté následovala eluce 40 ml každého rozpouštědla:

1. frakce - pentan,
2. frakce - pentan/DCM (95/5)
3. frakce - pentan/DCM (90/10)
4. frakce - pentan/DCM (40/60)
5. frakce - dichlormethan

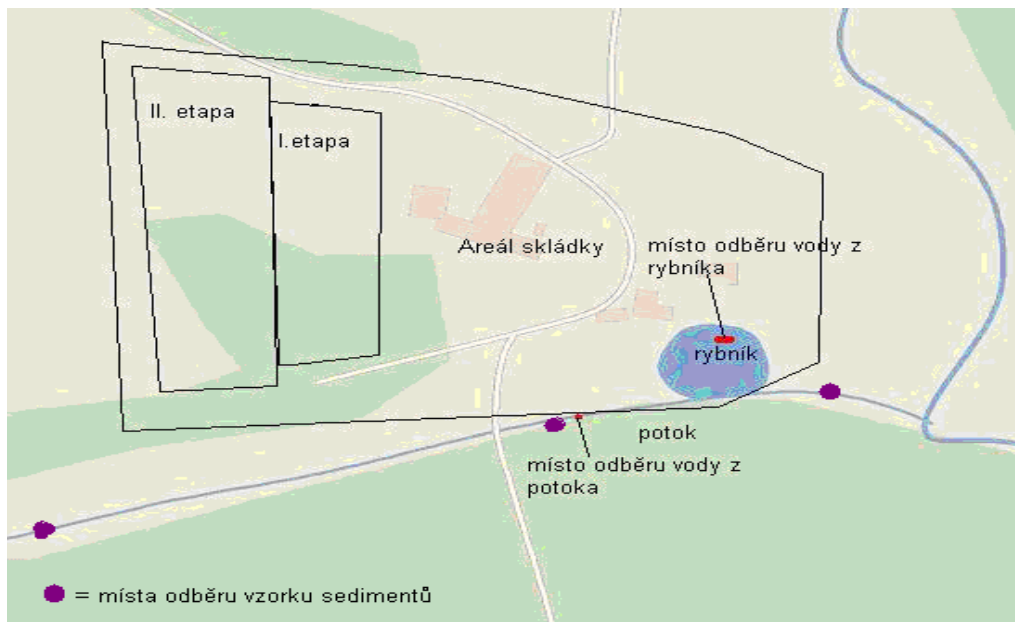
Každá frakce byla odpařena na vakuové rotační odparce do sucha a odparek byl rozpuštěn v 1ml dichlormethanu. Analýza byla provedena pomocí plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

Stejný postup byl proveden pro silikagel aktivovaný při 250 °C po dobu 3 hodin.

3.2 Odběr reálných vzorků

3.2.1 Skládka Hrádek u Pacova

Vzorkování proběhlo v areálu skládky Hrádek u Pacova. Jako vzorkovací nářadí pro odběr vzorků podzemních vod z monitorovacích vrtů byla použita odběrová sonda na provázku, přičemž nejprve byla vypláchnuta odebíranou vodou a teprve poté byl odebrán vzorek do tmavé skleněné lahve objemu 1 l. Láhev byla naplněna vzorkem bez bublinek až po hrdlo, které bylo překryto alobalem a zavíčkováno. Pro odběr vzorků povrchových vod z rybníka a potoka postačila nádobka připevněná na tyči. Dále vzorkování probíhalo jako u podzemních vod. Vzorek rybníční vody byl odebírán u odtoku z rybníka a vzorek vody z potoka v místě pod skládkou. Vzorky sedimentů byly odebrány pomocí lopatky do 0,5 l tmavých lahví se zábrusem, a to v místě nad skládkou, pod skládkou a pod rybníkem. Vzorky byly co nejrychleji po odběru umístěny do ledničky a do 24 hodin zpracovány.



Obr. č. 11: Místa odběrů vzorků povrchové vody a sedimentů



Obr. č. 12: Odběr vzorku podzemní vody z monitorovacího vrtu

3.2.2 Řeka Svratka

Odběr vzorků byl proveden z řeky Svratky v blízkosti čistírny odpadních vod Brno-Modřice. Vzorky vody byly odebrány přímo do tmavých lahví o objemu 1 l, a to před čistírnou odpadních vod i za ní. Láhev byla naplněna vzorkem bez bublinek až po hrdlo, které bylo překryto alobalem a zavíčkováno. Vzorky sedimentů byly odebrány lopatkou z téhož místa do tmavých zábrusových lahví o objemu 0,5 l.



Obr. č. 13: Odběrová místa vzorků vod a sedimentů z řeky Svratky (červeně zvýrazněné)



Obr. č. 14: Odběr vzorku vody z řeky Svratky



Obr. č. 15: Odběr vzorku sedimentu z řeky Svratky

3.3 Příprava a analýza reálných vzorků

3.3.1 Příprava a extrakce vzorků vod

3.3.1.1 Přístroje a zařízení

- Dělicí nálevka (objem 1 l a 2 l)
- Přístroj EVATERM pro sušení pod dusíkem, Labicom, Česká republika
- Vakuová odparka BÜCHI, SRN
- Další běžné analytické vybavení laboratoře – kádinky, pipety, vialky atd.

3.3.1.2 Chemikálie

- Pentan, for use in LC and Spectrophotometry, J.T.Baker, USA
- Dichlormethan, for Organic Residue Analysis, J.T.Baker, Nizozemsko

3.3.1.3 Pracovní postup

Vzorky vod odebrané v okolí skládky Hrádek u Pacova:

0,5 litru vzorku vody bylo podrobena sekvenční extrakci kapalina-kapalina (v dělicí nálevce o objemu 1 l) 25 ml každého rozpouštědla:

1. frakce – pentan
2. frakce – dichlormethan
3. frakce – dichlormethan po okyselení vzorku 35 % HCl na pH = cca 2 (kontrola pH papírkem). Kyselé sloučeniny v tomto extraktu byly methylovány diazomethanem.

Vzorky byly v dělicí nálevce třepány po dobu 15 minut. Jednotlivé extrakty byly jímány do vialky, vysušeny přes bezvodý granulovaný síran sodný a odpařeny pod dusíkem dosucha. Odparek byl rozpuštěn v 50 μ l hexanu, v případě první frakce. Druhá a třetí frakce byla rozpuštěna v 50 μ l dichromethanu. Třetí frakce každého vzorku byla methylována diazomethanem. Poté následovala analýza pomocí dvojrozměrné plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

Vzorky vody odebrané z řeky Svratky:

Pro tyto vzorky byl zvolen stejný postup, pouze v dělicí nálevce o objemu 2 l byl třepán 1 l vody s 50 ml každého rozpouštědla. V tomto případě následovala analýza jednorozměrnou plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí.



Obr. č. 16: Extrakce kapalina - kapalina

3.3.2 Příprava a extrakce vzorků sedimentů

3.3.2.1 Přístroje a zařízení

- PSE extraktor *onePSE*, Applied Separations, USA
- Analytické váhy HR-120, A&D Instruments, Japonsko
- Přístroj EVATERM pro sušení pod dusíkem, Labicom, Česká republika
- Elektrická laboratorní pec L05/11 HT 40, LAC, s.r.o., Rajhrad
- Vakuová odparka BÜCHI, SRN
- Další běžné analytické vybavení laboratoře – kádinky, dělicí nálevky, pipety, vialky, kolony pro sloupcovou chromatografii.

3.3.2.2 Chemikálie

- Pentan, for use in LC and Spectrophotometry, J.T.Baker, USA
- Silikagel 60 (0,063 – 0,2 mm), for column chromatography, Merck KGaA, SRN
- Dichlormethan, for Organic Residue Analysis, J.T.Baker, Nizozemsko
- Methanol, for analysis, Merck KGaA, Německo
- Aceton, for liquid chromatography, Merck KGaA, SRN
- Hexan, for gas chromatography, Merck KGaA, SRN

3.3.2.3 Pracovní postup

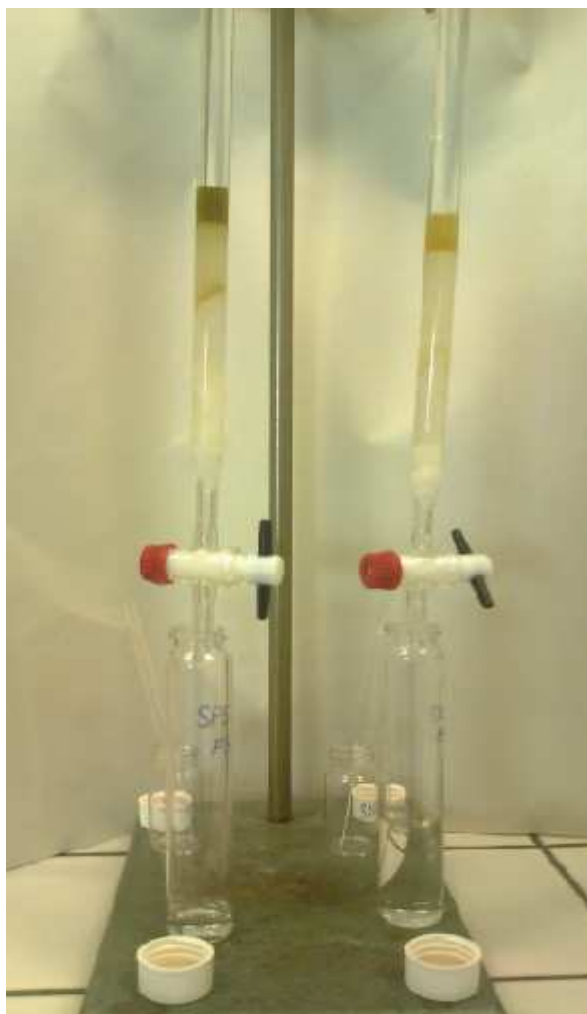
Vysušené sedimenty byly přesítovány přes nerezovou soustavu sít. Pro extrakci byla použita frakce s velikostí oka síta pod 0,6 mm. Extrakční patrona byla naplněna 32 g vzorku sedimentu. Následovala sekvenční extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty za podmínek uvedených v tab. 1. Jednotlivé extrakty vzorku byly sloučeny a jejich objem redukován na vakuové rotační odparce na cca 1 ml. Poté byl přidán neaktivovaný silikagel, vzorek byl vysušen pod dusíkem dosucha a nasypán do kolony pro kolonovou chromatografii na 10 cm vysoký sloupec aktivovaného silikagelu, jehož aktivace byla provedena při 250°C po dobu 3 hodin. Poté následovala eluce 40 ml rozpouštědla:

1. frakce - pentan,
2. frakce - pentan/DCM (95/5)
3. frakce - pentan/DCM (90/10)
4. frakce - pentan/DCM (40/60)
5. frakce – dichlormethan
6. frakce - methanol

Jednotlivé frakce byly jímány do odpařovací baňky a jejich objem byl redukován na vakuové rotační odparce na cca 1 ml, který byl následně přenesen do vialky a odpařen pod dusíkem dosucha. Odparek byl rozpuštěn v 50 µl hexanu, v případě první, druhé, třetí a šesté frakce. Čtvrtá a pátá frakce byla rozpuštěna v 50 µl dichromethanu. Šestá frakce každého vzorku byla methylována diazomethanem. Poté následovala analýza pomocí dvojrozměrné plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí v případě vzorků sedimentů odebraných v okolí skládky Hrádek u Pacova. Vzorky odebrané z řeky Svratky byly analyzovány pomocí jednorozměrné plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

Tab. č.1: Parametry PSE

Rozpouštědlo	1x aceton, 2x aceton/hexan (50/50), 2x hexan
Tlak	14 MPa
Teplota	100 °C
Počet cyklů	1
Doba cyklů	5 min
Proplach rozpouštědlem	20 s
Sušení dusíkem	1 min



Obr. č. 17: Frakcionace vzorku sedimentu na kolonové chromatografii

3.3.3 Derivatizace

3.3.3.1 Chemikálie

- 37 % roztok KOH
- Dietyléther, Sigma Aldrich Chemie GmbH, SRN
- Diazald, 99 %, Sigma Aldrich Chemie GmbH, SRN
- Ethanol absolutní, vydestilovaný

3.3.3.2 Pracovní postup:

Kyselé sloučeniny ve třetím extraktu vzorků vod (extrakce DCM po okyselení) a šestém extraktu vzorků sedimentů (eluze methanolem) byly methylovány diazomethanem. K vzorku odpařenému dosucha bylo přidáno 6 kapek diazomethanu. Reakce probíhala 5 minut, následně byl vzorek odpařen dosucha.

3.3.3.3 Příprava diazomethanu

Nejprve byl připraven 37 % roztok KOH. Aparatura na přípravu diazomethanu byla vložena do kádinky s ledem a do vnější části aparatury byly napipetovány 2 ml diethyletheru. Do vnitřní části aparatury bylo nasypáno 0,3 g diazaldu, přidán 1 ml diethyleteru a 1 ml ethanolu. Směs byla opatrně promíchána a vnitřní část aparatury uzavřena víčkem se septem. Poté byl přes septum po kapkách přidán 1,5 ml 37 % roztoku KOH. Po každém přidání 0,5 ml byla směs opatrně protřepána. Aparatura s vyvíjejícím se diazomethanem byla za občasných promíchání ponechána 5 hodin v kádince s ledem. Správný průběh reakce byl vizuálně prokázán postupným žloutnutím diethyletheru ve vnější zkumavce.



Obr. č. 18: Aparatura s vyvíjejícím se diazomethanem

3.3.4 Analýza plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí

3.3.5 Přístrojové vybavení

- GCxGC-TOF MS system Pegasus® 4D (LECO Instrumente, Michigan, USA), složený z plynového chromatografu 6890N (Agilent Technologies, St. Clara, USA) a hmotnostního spektrometru HS TOF MS (LECO Instrumente, Michigan, USA)
- Autosampler na 100 vzorků,
- split/splitless injektor
- primární a sekundární kolona
- modulátor kryogenický LN₂

- termostat
- zásobník na tekutý dusík

Parametry stanovení:

Plynový chromatograf 6890N (Agilent Technologies, St. Clara, USA):

1-D

- Množství nastříknutého vzorku: 1 μ l
- Teplota nástřiku: 280 °C
- Metoda nástřiku: splitless
- Nosný plyn: Helium 5.0 (Messer, ČR)
- Průtok nosného plynu: 1 ml/s
- Teplota transferline: 280 °C
- Kolona: Rxi 17, 30,0 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, stacionární fáze 50 % difenyl/50 % dimethyl polysiloxan
- Teplotní program: od 50 °C – držet 1 min, poté nárůst po 10 °C za minutu do 300 °C a 300 °C držet po dobu 5 minut

2-D

- Množství nastříknutého vzorku: 1 μ l
- Teplota nástřiku: 280 °C
- Metoda nástřiku: splitless
- Nosný plyn: Helium 5.0 (Messer, ČR)
- Průtok nosného plynu: 1,2 ml/s
- Teplota transferline: 280 °C
- Primární kolona: Rxi 17, 30,0 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, stacionární fáze 50 % difenyl/50 % dimethyl polysiloxan
- Teplotní program pro primární kolonu: od 50 °C – držet 1 min, poté nárůst po 10 °C za minutu do 290 °C a 290 °C držet po dobu 5 minut
- Sekundární kolona: Rxi 5 Sil MS, 1,43 m x 0,1 mm x 0,1 μ m, stacionární fáze - silarylenová fáze (selektivita jako 5 % fenyl 95 % dimethyl polysiloxan)
- Teplotní program pro sekundární kolonu: od 60 °C – držet 1 min, poté nárůst po 5 °C za minutu do 300 °C a 300 °C držet po dobu 5 minut
- Modulátor: + 20 °C nad teplotou primární kolony
- Hot pulse: 0,5 s
- Cool time: 1 s
- Modulační perioda: 3 s

TOF Hmotnostní spektrometr (LECO Instrumente, Michigan, USA):

- Ionizace: elektronová (70 eV)
- Teplota iontového zdroje: 250 °C
- Rozsah sledovaných molekulových hmotností: 35 – 550 u
- Skenovací rychlost: 100 spekter/s
- Napětí na detektoru: 2000 V

3.3.6 Softwarové vybavení

- Ovládací software: LECO® ChromaTOF™ optimalizovaný pro Pegasus 4DHP (LECO Instrumente, Michigan, USA)
- Databáze a literatura pro vyhodnocování dat: NIST® Mass Spectral Library
- Microsoft Office Word 2003
- Microsoft Office Excel 2003

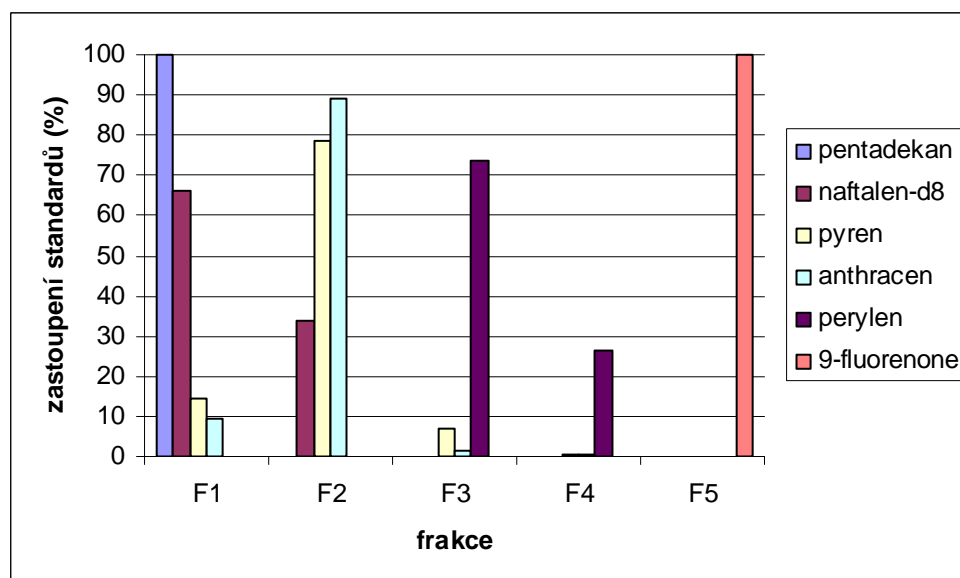
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Optimalizace aktivity silikagelu

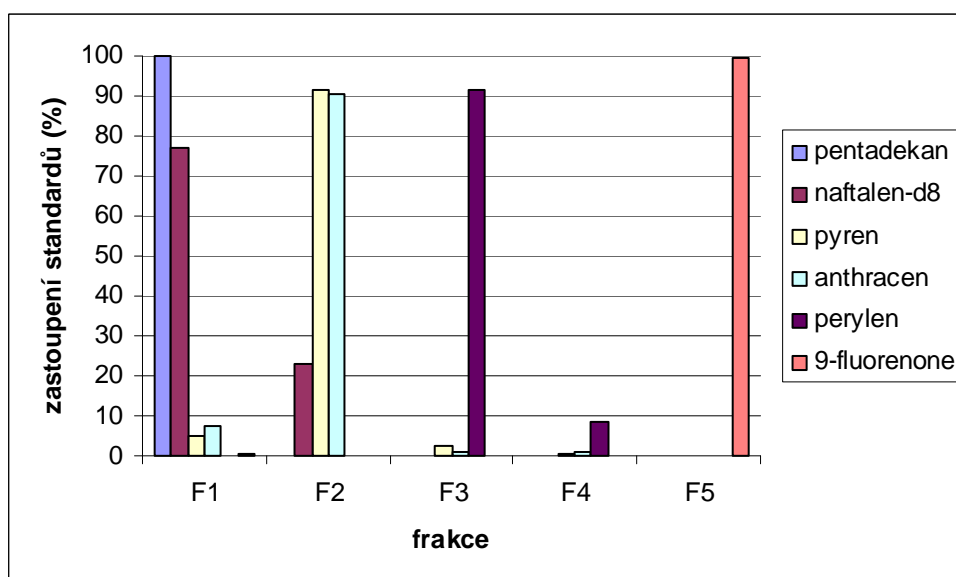
Cílem optimalizace aktivity silikagelu byla frakcionace vzorku sedimentu kolonovou chromatografií dle následující tabulky č. 2:

Tab.č. 2: Charakter eluovaných látek v jednotlivých frakcích:

Frakce	Rozpouštědlo	Charakter eluovaných látek
F1	pentan	alifatický
F2	pentan/DCM (95/5)	monoaromatický
F3	pentan/DCM (90/10)	diaromatický
F4	pentan/DCM (40/60)	polyaromatický
F5	dichlormethan	semipolární



Obr. č. 19: Grafické znázornění zastoupení jednotlivých standardů ve frakcích při aktivaci silikagelu (180 °C po dobu 3 hodiny)



Obr. č. 20: Grafické znázornění zastoupení jednotlivých standardů ve frakcích při aktivaci silikagelu (250 °C po dobu 3 hodiny)

K lepší frakcionaci došlo při aktivaci silikagelu při 250 °C po dobu 3 hodin.

Ačkoliv se naftalen-d8 objevil už v první frakci a anthracen a pyren ve druhé frakci byl tento postup shledán za postačující a byl zvolen pro frakcionaci vzorků sedimentů.

4.2 Identifikace organických polutantů ve vzorcích odebraných v okolí skládky Hrádek u Pacova

Identifikace byla zaměřena na organické polutanty, jako jsou polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenylly, pesticidy a léčiva. Nalezené látky jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tab. č. 3: Organické polutanty nalezené ve vzorcích vod odebraných z rybníka, potoka a monitorovacího vrtu č. 1 (M1) v okolí skládky Hrádek u Pacova:

	Rybník	Potok	M1
F1	11H-benzo[a] fluoren-11-on 11H-benzo[a] fluoren 6H-cyklobuta[jk]fenantren Anthracen, 1-methyl Benzo[a]anthracen Chrysen, 4-methyl Pyren	-----	----
F2	Atrazin Benzo[ghi]perylene	Benzo[ghi]perylene	-----
F3	----	-----	2H-fenantro[9,10-b]pyran

Tab. č. 4: Organické polutanty nalezené ve vzorcích vod odebraných z monitorovacích vrtů č. 2 - č. 4 (M2 – M4) v okolí skládky Hrádek u Pacova:

	M2	M3	M4
F1	Bentazon methyl	Bentazon methyl	Bentazon methyl
F2	-----	-----	-----
F3	Bentazon methyl	Bentazon methyl	Bentazon methyl

Tab. č. 5: Organické polutanty nalezené ve vzorcích vod odebraných z monitorovacích vrtů č. 5 - č. 9 (M5 – M9) v okolí skládky Hrádek u Pacova:

	M5	M6	M9
F1	Bentazon methyl	---	Benzo[a]anthracen Bentazon methyl
F2	-----	2[3H]-benzofuranon,3-methyl-	chrysen
F3	Bentazon methyl	-----	Bentazon methyl

Tab. č. 5: Organické polutanty nalezené ve vzorcích sedimentů odebraných z potoka v okolí skládky Hrádek u Pacova:

	Sediment odebraný nad skládkou	Sediment odebraný pod skládkou	Sediment odebraný pod rybníkem
F1	1,1'-bifenyl, 2,2',6-trichloro	1,1'-bifenyl, 2,2',6-trichloro	1,1'-bifenyl, 2,2',6-trichloro 1,1'-bifenyl, 2,3',5,5'-tetrachloro
F2	11H-benzo[a] fluoren Benzo[a]anthracen Benzo[ghi]fluoranthen	11H-benzo[a]fluoren 9,10-dimethylantracen Benzo[a]anthracen Benzo [b]nafto[2,3-d]furan Benzo[b]nafto[2,3-d]thiofen	1,1'-bifenyl, 2,2',5-trichloro Benzo[b]nafto[2,3-d]furan Benzo [b]nafto[2,3-d]thiofen
F3	Benzo[b]fluoranthen	11H-benzo[a] fluoren Benzo [b]nafto[2,3-d]furan Benzo [b]fluoranthen	11H-benzo[a] fluoren 9,10-dimethylantracen Benzo[a]anthracen Benzo [b]nafto[2,3-d]furan Benzo [b]nafto[2,3-d]thiofen Benzo [ghi]fluoranthen
F4	O,p'- methoxychlor	-----	-----
F5	-----	-----	-----
F6	Diklofenak, methyl ester	Diklofenak, methyl ester	Diklofenak, methyl ester

Ve vzorcích vod i sedimentů bylo nalezeno mnoho polyaromatických uhlovodíků, jejichž výskyt může být způsoben vysokou frekvencí svozových aut, která dopravují komunální odpad na skládku. Dále byly ve vzorcích vod nalezeny herbicidy (atrazin a bentazon). Jejich přítomnost je pravděpodobně způsobena splachy z okolních polí, to je pravděpodobně i důvod výskytu organochlorovaného insekticidu methoxychloru ve vzorku sedimentu. V sedimentech byly dále nalezeny polychlorované bifenylly a léčivo diklofenak. Kontaminaci sedimentů těmito látkami průsakem ze skládky můžeme s největší pravděpodobností vyloučit vzhledem k tomu, že v monitorovacích vrtech jejich přítomnost nebyla prokázána. Znečištění mohlo být

způsobeno nesprávnou likvidací odpadu obsahující PBC (černá skládka v blízkosti místa odběru vzorků).

4.3 Identifikace organických polutantů ve vzorcích odebraných z řeky Svratky

Identifikace byla taktéž zaměřena na organické polutanty, jako jsou polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenylly, pesticidy a léčiva. Nalezené látky jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tab. č. 6: Organické polutanty nalezené ve vzorcích vod odebraných z řeky Svratky v okolí ČOV Modřice:

	Voda před ČOV	Voda za ČOV
F1	-----	-----
F2	-----	-----
F3	-----	Benzofenac methyl ester Diklofenak, methylester Epinefrin Ibuprofen

Tab. č. 7: Organické polutanty nalezené ve vzorcích sedimentů odebraných z řeky Svratky v okolí ČOV Modřice:

	Sediment před ČOV	Sediment za ČOV
F1	-----	-----
F2	11H-benzo[a] fluoren 11H-benzo[b] fluoren 6H-dibenzo[bd]pyran Anthracen Benzo[a]anthracen Benzanthren Benzo [b]nafto[1,2-d]thiofen Fluoren Fluoranthen Pyren	1-hydroxypyren 11H-benzo[a] fluoren 11H-benzo[b] fluoren 2-fenylnaftalen 6H-dibenzo[bd]pyran 9,10-dimethylantracen Benzo[a]anthracen Benzanthren Benzo[a]pyren Benzo [b]nafto[1,2-d]thiofen Fluoren Pyren Fluoranthen Perylen
F3	11H-benzo[a] fluoren 11H-benzo[b] fluoren Benzo[a]anthracen Benzanthren Chrysen Fluoranthen Pyren	11H-benzo[a] fluoren 11H-benzo[b] fluoren Benzo[a]anthracen Benzanthren Benzo[a]pyren Benzo[b]fluoranthen Benzo[c]fenantren Chrysen Fluoranthen Perylen Pyren
F4	11H-benzo[a] fluoren-11-on 7H-benzo[de]anthracen-7-on Fluoranthen Pyren	11H-benzo[a] carbazol 11H-benzo[a] fluoren-11-on 7H-benzo[de]anthracen-7-on
F5	11H-benzo[a] fluoren-11-on	11H-benzo[a] fluoren-11-on

	7H-benzo[de]anthracen-7-on 9H-fluoren-9-on	2,3-diazefenanthen 7H-benzo[de]anthracen-7-on 9H-fluoren-9-on
F6	6H-dibenzo[b,d]-pyran 7,12-dihydrobenzo[k]fluoranthen Benzo[e]acefenanthrylen Benzo[a]pyren Benzo[a]fluoranthen	4-azapyren

Analýzou vzorků vody bylo potvrzeno, že zdrojem léčiv v povrchových vodách jsou nedostatečně vyčištěné odpadní vody. Ve vzorku vody odebraného před ČOV nebyla léčiva detekována, ale ve vzorku za ČOV byl identifikován ibuprofen, diklofenak, epinefrin a benzofenac. V sedimentech odebraných před i za ČOV bylo identifikováno velké množství PAH.

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo ověření metody necíleného screeningu organických polutantů ve vodách a v sedimentech. K tomuto účelu byly vybrány dvě modelové lokality, a to skládka komunálního odpadu Hrádek u Pacova a řeka Svratka v blízkosti čistírny odpadních vod Brno Modřice. Na první lokalitě byly odebrány vzorky povrchové vody z rybníka, který je součástí areálu skládky a vzorky vody z přilehlého potoka. Dále byly odebrány vzorky podzemních vod z kontrolních monitorovacích vrtů M1, M2, M3, M4, M5, M6 a M9 umístěných kolem skládky ve směru proudění podzemní vody a vzorky sedimentů z potoka, a to v místě nad skládkou, pod skládkou a pod rybníkem. Z řeky Svratky byly odebrány vzorky vody a sedimentu před čistírnou odpadních vod a pod ní.

Cílem byla identifikace organických polutantů obsažených v těchto vzorcích. K izolaci analytů ze vzorků vod byla využita extrakce kapalina-kapalina, v případě vzorků sedimentů byla použita extrakce za zvýšeného tlaku a teploty s následnou frakcionací extraktu na kolonové chromatografii. Vyhodnocení proběhlo nejprve srovnáním naměřených chromatogramů vzorků odebraných z terénu s chromatogramem blanku. Hmotnostní spektra těchto sloučenin byla porovnána s knihovnou spekter NIST. Bylo identifikováno široké spektrum látek od polyaromatických uhlovodíků, polychlorovaných bifenyľů, léčiv i insekticidů a herbicidů.

Lze tedy konstatovat, že metoda necíleného screeningu se pro daný účel osvědčila.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KRONIMUS, A.; SCHWARZBAUER, J. Non-target screening of extractable and non-extractable organic xenobiotics in riverine sediments of Ems and Mulde Rivers, Germany. *Environmental Pollution* 2007, 147, 1.
- [2] SCHWARZBAUER, J.; LITTKE, R.; WEIGELT, V. Identification of specific organic contaminants for estimating the contribution of the Elbe river to the pollution of the German Bight. *Geochemistry*. 2000, 31, 12.
- [3] SCHWARZBAUER, J. Non-target screening analyses of organic contaminants in river systems as a base for monitoring measures. *Geophysical Research Abstracts*. 2009, vol.11, 5146
- [4] GULYAS, H.; REICH, M.; OTTERPOHL, R. Qualitative non-target screening of trace organics in greywater treated in vertical - flow constructed wetlands. In *International Conference on Sustainable Sanitation: Food and Water Security for Latin America* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2007 [cit. 2011-04-20]. Dostupné z WWW: <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:P7YqBD3ZltgJ:www2.gtz.de/Dokumente/oe44/ecosan/en-qualitative-non-target-screening-of-trace-organics-2007.pdf+QUALITATIVE+NON-TARGETED+SCREENING+OF+TRACE+ORGANICS+IN+GREY+WATER+TREATED+IN+VERTICAL-FLOW+CONSTRUCTED+WETLANDS&hl=cs>>.
- [5] PETRI, M.; JIANG, J.; MAYER, M. Proficiency test of non-target screening with gas chromatography mass spectrometry to confirm a detected contamination of raw and drinking water. *Water Science and Technol: water supply* [online]. 2010, vol.10, n.5, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=23811817>>. ISSN 1606-9749.
- [6] HERNÁNDEZ, F., et al. Target and Nontarget Screening of Organic Micropollutants in Water by Solid-Phase Microextraction Combined with Gas Chromatography/High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 2007, vol.79, n.24, 9494
- [7] SCHWARZBAUER, J.; HEIM, S. Lipophilic organic contaminants in the Rhine river, Germany. *Water Research*. 2005, 39, 19,
- [8] SOCHA, Svatopluk. *Provozní řád skládky Hrádek u Pacova*, 2008.
- [9] KURAŠ, M. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Praha: ČEÚ, 1994. 241 s. ISBN 80-85087-32-4.
- [10] ALTMAN, V.; RŮŽIČKA, M. *Technologie a technika skládkového hospodářství*. Ostrava : Vysoká škola báňská - TU, 1996. 82 s. ISBN 80-7078-355-9.
- [11] *Bvk.cz* [online]. 2005 [cit. 2011-04-25]. Čistírna odpadních vod v Modřicích. Dostupné z WWW: <<http://www.bvk.cz/o-spolecnosti/odvadeni-a-cistení-odpadnich-vod/cov-brno-modrice/>>.

- [12] TÖLGYESSY, J.; PIATRIK, M. *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1994. 283 s. ISBN 80-227-0619-1.
- [13] DOHÁNYOS, M.; KOLLER, J.; STRNADOVÁ, N. *Čištění odpadních vod*. Praha: VŠCHT, 1998. 177 s. ISBN 80-7080-316-9.
- [14] VÁŇA, M., et al. Možnosti odstraňování vybraných specifických polutantů v ČOV. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace* [online]. 2010, 52, 2, [cit. 2011-04-25]. Dostupný z WWW: <http://www.vuv.cz/fileadmin/user_upload/pdf/vtei/2010/vtei2010_02.pdf>.
- [15] *Anamneza.cz* [online]. 2008 [cit. 2011-04-25]. Léky nepůsobí jen na pacienty. Dostupné z WWW: <<http://www.anamneza.cz/moduly/clanek.php3?id=898&sekce=38>>.
- [16] BENEŠOVÁ, L.; TONIKA, J. *Tretiruka.cz* [online]. 2010 [cit. 2011-04-25]. Sediment – hnojivo či odpad?. Dostupné z WWW: <<http://www.tretiruka.cz/news/sediment-hnojivo-ci-odpad/>>.
- [17] United States Environmental Protection Agency. *National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments* [online]. [cit. 2011-04-25]. Dostupné z www: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/sedconf.pdf>
- [18] FAJTL, J.; TICHÝ, R.; LEDVINA, R. Sladkovodní kontaminované sedimenty jako chemické časované bomby. *Chemické Listy* 2001, 95, 621.
- [19] *Old.chmi.cz* [online]. 2005 [cit. 2011-04-26]. Oddělení jakosti vody. Dostupné z WWW: <<http://old.chmi.cz/BR/oddeleni/jakost.html>>.
- [20] ČAKRT, M., et al. *Praktikum z analytické chemie*. Bratislava: Alfa, 1989. 644 s. ISBN 80-05-00112-6.
- [21] PROCHÁZKOVÁ, D. Extrakce tuhou fází (SPE) a mikroextrakce tuhou fází (SPME): extrakční metody pro přípravu vzorku k analýze. In HELÁN, V. *Analýza organických látek*. Český Těšín: 2 Theta, 2005. s. 25. ISBN 80-86380-29-7.
- [22] RIDDELLOVÁ, K. *Vscht.cz* [online]. 2010 [cit. 2011-04-27]. Extrakce. Dostupné z WWW: <http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM_LE_ASE_MASE_0907.pdf>.
- [23] CHRISTIAN, G. *Analytical Chemistry*. New York: John Wiley, 1994. 812 s. ISBN 0-471-59761-9.
- [24] HIGSON, S. *Analytical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2005. 453 s. ISBN 0-19-850289-3.
- [25] ADAM, M.; VENTURA, K. Příprava vzorků k analýze: extrakční techniky, SFE a PFE. In HELÁN, V. *Analýza organických látek*. Český Těšín: 2Theta, 2005. s. 21. ISBN 80-86380-29-7.

- [26] *Labicom.cz* [online]. 1997 [cit. 2011-04-27]. PSE - Pressurized Sovent Extraction. Dostupné z WWW: <<http://www.labicom.cz/pse-42/>>.
- [27] *Fvhe.vfu.cz* [online]. 2009 [cit. 2011-04-27]. Ústav hygieny a technologie mléka. Dostupné z WWW: <fvhe.vfu.cz/export/adresa/sekce_ustavy/uhtml/pdf/navody.pdf>.
- [28] *Appliedseparations.com* [online]. 2010 [cit. 2011-04-27]. Solid Phase Extraction Presentations. Dostupné z WWW: <<http://www.appliedseparations.com/ASInteractive/Overviews/PSE/PressurizedSolventExtractionFromAppliedSeparations/player.html>>.
- [29] CHURÁČEK, J.; KOTRLÝ, S. *Analytická chemie II*. Pardubice: VŠCHT, 1983. 189 s.
- [30] ČŮTA, F., et al. *Instrumentální analýza*. Praha: SNTL, 1986. 295 s.
- [31] SOMMER, L., et al. *Základy analytické chemie II*. Brno: VUTIUM, 2000. 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [32] *Chemi.muni.cz* [online]. 2005 [cit. 2011-04-30]. Plynová chromatografie. Dostupné z WWW: <<http://www.chemi.muni.cz/~literak/uvod.pdf>>.
- [33] KELLNER, R., et al. *Analytical chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 916 s. ISBN 3-527-28881-3.
- [34] BENICKÁ, E., KRUPČÍK, J. Súčasná prístrojová technika pre plynovú chromatografiu. In HELÁN, V. *Analýza organických látok*. Český Těšín: 2 Theta, 2005. s. 151-174. ISBN 80 86380-29-7.
- [35] HARRIS, D. *Quantitative chemical analysis*. New York: V.H. Freeman and Company, 1995. 837 s. ISBN 0-7167-2508-8.
- [36] CLEMENT, R.E. *Gas chromatography: biochemical, biomedical, and clinical applications*. New York : John Wiley and Sons, 1990. 393 s. ISBN 0-471-01048-0.
- [37] *Registech.com* [online]. 2007 [cit. 2011-04-30]. GC Derivatization Reagents. Dostupné z WWW: <<http://www.registech.com/Markets/Chromatography/GCDerivatizationReagents.html>>.
- [38] BLUMBERG, L.M., et al. Comparison of one-dimensional and comprehensive two-dimensional separations by gas chromatography. *Journal of Chromatography* 2008, 1188, 1
- [39] HARYNUK, J. (2009, June 18). Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography (GCxGC). *SciTopics*. Retrieved May 1, 2011, from http://www.scitopics.com/Comprehensive_Two_dimensional_Gas_Chromatography_GCxGC.html
- [40] *Leco.cz* [online]. 2007 [cit. 2011-05-01]. Ortoagonální dvourozměrná plynová chromatografie. Dostupné z WWW: <http://www.leco.cz/cz/products/sep_sci/gc_fid_eed/gc_fid_eed.htm>.

[41] ADAHCHOUR, M., et al. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) I. Introduction and instrumental set-up. *Trends in Analytical Chemistry* 2006, 25, 5.

[42] SEKYRA, M.; LENÍČEK, J. *Sigmaldrich.com* [online]. 2009 [cit. 2011-05-02]. Derivatizace a GC analýza organických markeru v ovzduší. Dostupné z WWW: <<http://www.sigmaldrich.com/img/assets/30720/101.pdf>>.

[43] MAREŠOVÁ, V. *Lfl.cuni.cz* [online]. 2006 [cit. 2011-05-02]. Principy řízených extrakcí nox z biologického materiálu pro různé typy toxikologických analýz. Dostupné z WWW: <<http://www.google.cz/search?q=Acetylce+amfetamin%C5%AF&ie=utf-8&oe=utf-8&aq=t&rls=org.mozilla:cs:official&client=firefox-a>>.

[44] BARKER, J. *Mass spectrometry*. Chichester: John Wiley and Sons, 1999. 509 s. ISBN 0-471-96762-9.

[45] ČÁSLAVSKÝ, J. Chromatografie s hmotnostní detekcí: Úvod do hmotnostní spektrometrie. In HELÁN, V. *Analýza organických látek*. Český Těšín : 2 THETA, 2005. s. 273-281. ISBN 80-86380-29-7.

[46] *Ime.fme.vutbr.cz* [online]. 2006 [cit. 2011-05-03]. Hmotnostní spektrometrie. Dostupné z WWW: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/im/_private/6_ICPMS.htm>.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ČOV	čistírna odpadních vod
PSE	extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty
GCxGC-TOF MS	orthogonální dvourozměrná plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí
LLE	extrakce kapalina-kapalina
SPME	mikroextrakce tuhou fází
NMR	nukleární magnetická resonance
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GC-FID	plynová chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem
UPLC	ultra vysokotlaká kapalinová chromatografie
HDPE	vysokohustotní polyethylen
M1-M9	monitorovací vrt č. 1-9
BSK	biochemická spotřeba kyslíku
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
CIU	chlorované uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenyly
PAH	polyaromatické uhlovodíky
NL	nerozpuštěné látky
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí
GSC	plynová chromatografie v systému plyn – pevná látka (adsorpční)
GLC	plynová chromatografie v systému plyn – kapalina (rozdělovací)
TMSI	trimethylsilylimidazol
BSTFA	bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
TMS	trimethylchlorsilan
BSA	N,O-bis(trimethylsilyl)acetamid
MSTFA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
GCxGC	dvourozměrná plynová chromatografie
EI	elektronová ionizace
CI	chemická ionizace
TOF	analýzátor doby letu
MCP	detektor Multi-Channel Plate
DCM	dichlormethan