



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK V PŮDĚ Z VOJENSKÉHO PROSTORU

ANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS IN SOIL FROM A MILITARY AREA

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Josefína Hlaváčová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. MVDr. Helena Zlámalová Gargošová, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2010/2024 Akademický rok: 2024/25
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Bc. Josefína Hlaváčová**
Studijní program: Environmentální chemie a technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. MVDr. Helena Zlámalová**
Gargošová, Ph.D.

Název diplomové práce:

Analýza organických látek v půdě z vojenského prostoru

Zadání diplomové práce:

- Zpracování literární rešerše v dané oblasti.
- Výběr a ověření vhodné metody pro stanovení organických látek v půdě, která byla odebrána ve vojenském prostoru.
- Kvalitativní analýza vzorků půdy.
- Kvantitativní analýza vybraných identifikovaných sloučenin.
- Zpracování a zhodnocení výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2025:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.
Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Josefína Hlaváčová
studentka

doc. MVDr. Helena Zlámalová
Gargošová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 3.2.2025

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zaměřuje na analýzu organických polutantů přítomných v půdě pocházející z území vojenského prostoru. Studované skupiny polutantů zahrnují polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly a těkavé organické látky. Všechny tyto kontaminanty jsou spojeny s vojenskými aktivitami probíhajícími v minulosti i současnosti na analyzovaném území.

Teoretická část práce se věnuje charakteristice vojenských prostorů, jejich vlivu na jednotlivé složky životního prostředí a podrobně rozebírá sledované organické polutanty: jejich původ, fyzikálně-chemické vlastnosti, chování v půdě a potenciální dopady na zdraví lidí i ekosystémy. Součástí této části je rovněž přehled používaných metod extrakce z půdních matric a principů analytických technik, konkrétně plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie.

Experimentální část je zaměřena na optimalizaci metody stanovení těkavých organických látek pomocí headspace analýzy a na popis extrakce a stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků a polychlorovaných bifenyly. Ve vzorcích půdy bylo analyzováno 16 prioritních polycyklických aromatických uhlovodíků podle seznamu Agentury pro ochranu životního prostředí Spojených států, šest základních těkavých organických látek (benzen, toluen, etylbenzen a izomery xylenu) a pět zástupců polychlorovaných bifenyly. U těkavých organických látek byla sledována možná souvislost mezi koncentrací těchto látek a výbuchem munice. V případě polychlorovaných bifenyly byl hodnocen jejich výskyt napříč jednotlivými vzorky. U polycyklických aromatických uhlovodíků byl zaznamenán rozdíl mezi koncentracemi lehkých a těžkých analytů, přičemž ve většině vzorcích byly naměřeny výrazně zvýšené hodnoty benzo(a)pyrenu, což představuje potenciální riziko pro životní prostředí i lidské zdraví.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vojenský prostor, půda, polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly, těkavé organické látky

ABSTRACT

This thesis focuses on the analysis of organic pollutants present in soil samples collected from a military area. The investigated groups of pollutants include polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, and volatile organic compounds. All these contaminants are associated with past and ongoing military activities within the studied area.

The theoretical part of the thesis defines the concept of a military area and examines the impact of military operations on various components of the environment. It further discusses the selected organic pollutants in detail, including their origin, physical and chemical properties, behavior in the environment, and potential effects on human health and ecosystems. Additionally, this section presents an overview of extraction methods used for soil samples, along with the fundamental principles of gas chromatography and mass spectrometry.

The experimental part focuses on the optimization of a method for the determination of volatile organic compounds using headspace analysis, as well as the extraction and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. The analyzed soil samples were tested for sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons according to the list established by the United States Environmental Protection Agency, six major volatile organic compounds (including benzene, toluene, ethylbenzene, and isomers of xylene), and five representative polychlorinated biphenyls. The occurrence of volatile organic compounds was evaluated in relation to their possible connection with munitions explosions. For polychlorinated biphenyls, the study assessed their distribution across different sample sites. In the case of polycyclic aromatic hydrocarbons, significant differences were found between the concentrations of lighter and heavier compounds, and elevated levels of benzo(a)pyrene were detected in all samples, indicating a potential environmental and health risk.

KEYWORDS

Military area, soil, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, volatile organic compounds

HLAVÁČOVÁ, Josefina. *Analýza organických látek v půdě z vojenského prostoru*. Online, diplomová práce. Helena ZLÁMALOVÁ GARGOŠOVÁ (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/162529>. [cit. 2025-05-05].

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 použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala své vedoucí diplomové práce, doc. MVDr Heleně Zlámalové Gargošové, Ph.D. za cenné rady, trpělivost, odborné vedení a podporu během celého zpracování práce.

Velké poděkování patří také Mgr. Veronice Farkové, Ph.D. která mi pomohla s řešením odborných problémů a poskytla mi cenné konzultace při řešení praktické části práce.

A v neposlední řadě bych ráda poděkovala: Mgr. Doležalová Weissmannová Helena, Ph.D., Ing. Kőbőlová Klaudia a Bc. Niesner Kryštof Bruno, za dodání půdních vzorků, bez nichž by tato práce nemohla být realizována.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Vojenský prostor	9
2.1.1	Zdroje poškození životního prostředí	10
2.1.2	Druhy kontaminace	10
2.1.3	Kontaminace a vliv na jednotlivé složky životního prostředí.....	11
2.2	Organické polutanty ve vojenském prostoru.....	14
2.2.1	Polycyklické aromatické uhlovodíky.....	14
2.2.2	Polychlorované bifenyly	17
2.2.3	Těkavé organické sloučeniny.....	18
2.2.4	Energetické sloučeniny	19
2.3	Vybrané organické látky v životním prostředí.....	20
2.3.1	Transformace vybraných látek v životním prostředí	21
2.3.2	Negativní účinky vybraných látek na živočichy a člověka.....	24
2.4	Analýza vybraných organických látek ve vzorcích půdy.....	25
2.4.1	Polychlorované bifenyly	26
2.4.2	Těkavé látky	26
2.4.3	Polycyklické aromatické uhlovodíky.....	28
2.5	Plynová chromatografie	29
2.5.1	Instrumentace	29
2.6	Plamenový ionizační detektor	30
2.7	Hmotnostní spektrometrie	31
2.7.1	Kvadrupól	31
2.7.2	Elektronová ionizace.....	32
2.7.3	Chemická ionizace	33
2.7.4	Detektor.....	33
3	Praktická část	35
3.1	Použité přístrojové vybavení, chemikálie	35
3.1.1	Vybavení	35
3.1.2	Chemikálie a vybavení.....	35
3.1.3	Standardy	35
3.1.4	Plyny	36
3.2	Charakterizace vzorků.....	37
3.3	Vysvětlení označení vzorků	38
3.4	Těkavé látky	39
3.4.1	Optimalizace metody	39
3.5	Polycyklické aromatické uhlovodíky	43
3.5.1	Příprava vzorku	43
3.5.2	Kalibrační řada.....	44
3.5.3	Plynový chromatograf s trojitým kvadrupólem	44
3.6	Polychlorované bifenyly	49

4	Výsledky a diskuze.....	50
4.1	Stanovení LOD a LOQ.....	50
4.3	Polychlorované bifenyly	51
4.4	Polycyklické aromatické uhlovodíky	53
4.4.1	Vzorky z kráterů	53
4.4.2	Porovnání vzorků mezi sebou	55
4.4.3	Trajektorie střelby	60
4.5	Těkavé látky	62
4.6	Porovnání výsledků analýzy s legislativními předpisy a vyhláškami	63
5	Závěr	64
6	Zdroje.....	65
7	Seznam použitých zkratk	73
8	Přílohy.....	74

1 ÚVOD

Vojenské prostory představují specifická území, kde dochází k simulaci podmínek skutečného boje za využití širokého spektra vojenských aktivit, včetně střelby, použití těžké techniky a bombardování [1].

Na jedné straně přinášejí vojenské aktivity významné environmentální zátěže. Výbuchy a pohyb těžké techniky vedou k erozi půdy, změnám její struktury, kontaminaci povrchových i podzemních vod a znečištění ovzduší emisemi těžkých kovů, pevných částic a toxických sloučenin [2]. Do životního prostředí jsou prostřednictvím vojenské činnosti vnášeny anorganické i organické kontaminanty, mezi které patří například těžké kovy (olovo, arsen, měď), perzistentní organické polutanty (polychlorované bifenyly, polycyklické aromatické uhlovodíky) či těkavé organické látky [3].

Významným problémem je také kontaminace půd a vodního prostředí energetickými sloučeninami, jako jsou trinitrotoluen, hexogen či oktogen, které vykazují vysokou perzistenci, toxicitu a schopnost mobilního transportu v biosféře [4–8].

Na druhé straně vojenské prostory, zejména díky omezenému přístupu veřejnosti, vytvářejí útočiště pro vzácné druhy rostlin a živočichů. Mnohé vojenské újezdy v České republice byly zařazeny do soustavy Natura 2000 a staly se významnými lokalitami ochrany přírody. Dlouhodobé omezení civilní činnosti na těchto územích umožnilo zachování přirozené biodiverzity a udržení ekologicky cenných stanovišť [1].

Cílem této diplomové práce bylo zpracování literální rešerše na téma analýza organických látek v půdě z vojenského prostoru. Součástí práce je výběr a ověření vhodné analytické metody, kvalitativní i kvantitativní analýza vybraných sloučenin a vyhodnocení výsledků v kontextu vlivu vojenských aktivit na životní prostředí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vojský prostor

Samotnou podstatou vojenského prostoru je přiblížení k podmínkám skutečného boje. Je zde povoleno využití všech typů bojové střelby ze všech druhů zbraní, včetně leteckého bombardování [1]. Tyto prostory pokrývají nejméně 1 % povrchu Země a nacházejí se ve všech hlavních světových ekosystémech [9].

Vojský prostor je ve Sbírce zákonů České republiky definován jako vojenský újezd. Vojský újezd je pak území určené k zajištění obrany státu a výcviku ozbrojených sil [10].

Vojský újezd je pod správou újezdního úřadu, který má mimo jiné stanovovat opatření k ochraně přírody a krajiny a také má stanovovat opatření k čištění a nakládání s odpadními vodami [10]. Největší výzvou pro správce těchto prostorů je vyvážit narušení spojené s vojenskou aktivitou a dopad na životní prostředí [2].

Do devadesátých let v České republice existovalo asi 60 cvičišť, kde byla používána těžká technika a okolo sto cvičišť pozemní pěchoty [11]. V dnešní době se na území České republiky vyskytují čtyři vojenské újezdy: Boletice v Jihočeském kraji, Březina v kraji Jihomoravském, Hradiště v Karlovarském kraji a Libavá v kraji Olomouckém [1]. Jejich poloha je znázorněna na Obrázku 1.



Obrázek 1: Rozložení vojenských prostorů v ČR. Převzato z [1]

Vojské aktivity negativně ovlivňují životní prostředí prostřednictvím fyzikálních jevů, jako jsou výbuchy a zhuštění hlíny, a také vnášením polutantů prostřednictvím využívání vojenského vybavení [4]. Výcvik probíhající na daném místě po delší dobu může mít za následek kontaminaci životního prostředí anorganickými i organickými látkami, které jsou součástí zbraní a munice, jež se při výcviku běžně používají [12].

Vojské újezdy nejsou jen výcvikové prostory sloužící Armádě České republiky. Jsou to také rozsáhlé plochy luk, pastvin, lesů a rybníků. Lesní porost zde plní ochrannou funkci, zabraňuje šíření hluku a rozptylu ostré munice do okolí újezdu. Dlouholeté omezení vstupu veřejnosti na toto území umožnilo, aby tamní ekosystémy zůstaly minimálně narušené lidskou činností. Na území vojenských újezdů, kromě Březiny, byly v rámci soustavy Natura 2000 vyhlášeny evropsky významné lokality a ptáčích oblasti [1]. Ve spolupráci s Agenturou ochrany přírody a krajiny a Vojskými lesy a statky ČR se zde realizují opatření na podporu chráněných druhů rostlin a živočichů, jako je kosení luk, odstraňování náletových dřevin, obnova porostů či potlačování invazních druhů. Mezi některé aktivity patří i využití vojenské techniky k narušování vegetace [1].

2.1.1 Zdroje poškození životního prostředí

Vojenské prostory jsou jedinečné tím, že na světě se žádné jiné využití půdy nepotýká jak s vojenskou technikou, tak vybavením typu munice. Na rozdíl od válečných zón jsou zde tyto zdroje využívány opakovaně, a tak zde dochází ke kumulativní kontaminaci životního prostředí a výrazné degradaci půdy [13].

Hlavní rizika pro životní prostředí jsou přímo spjatá s vojenským výcvikem. Patří mezi ně zejména eroze půdy způsobená těžkou technikou jako jsou tanky a transportéry, a ztráta vegetace v důsledku silných výbuchů. Tyto jevy pak mohou být škodlivé jak pro životní prostředí, tak pro armádní výcvik. V některých vojenských prostorech se pak musí kvůli velkému výskytu nevybuchlé munice výcvik ukončit [2].

Při využití střelných zbraní a výbušných materiálů dochází k emisím [14]. Například z olovných střel používaných u ručních zbraní se vlivem zvětrávání do životního prostředí uvolňuje velké množství olova, které má pak vliv na rozmanitost a růst vegetace [15]. Dalším významným zdrojem kontaminace jsou povýstřelové zplodiny, jež vznikají při každém výstřelu z jakékoliv zbraně [14].

Při střelbě z děl a minometů a při výcviku s ručními granáty a protitankovými zbraněmi je vliv na životní prostředí značný. Dochází ke tvorbě kráterů a změně druhového složení v daném místě. Tyto oblasti pak mohou být tak zničené, že trpí zhoršenou kvalitou půdy a její struktury. Alternativou při vojenském výcviku jsou atrapy, které obsahují menší množství výbušných a hnacích látek, přesto se ve výcviku občas využívají i výbušniny s plnou náloží [15].

Chemické látky používané ve střelivu a výbušninách mohou díky jejich mobilitě kontaminovat ekosystémy po celé Zemi. Proto patří vojenské prostory mezi hlavní zdroje kontaminace suchozemských ekosystémů. V těchto zónách se do životního prostředí dostává celá řada látek ať už jsou to anorganické kontaminanty či ty organické. Tyto látky pak mohou představovat velká zdravotní rizika pro lidské zdraví i životní prostředí [16].

Proto se nabízí možnost vojenského výcviku v simulaci, která umožňuje trénink bez zásadních vlivů na životní prostředí [17].

2.1.2 Druhy kontaminace

Kontaminace jednotlivých prostor závisí na mnoha faktorech. Prvním z nich je frekvence vojenského výcviku a typ použitých zbraní a výbušnin. Druhým faktorem jsou klimatické podmínky, ve kterých se objekt nachází, přičemž roční úhrn srážek hraje klíčovou roli. V neposlední řadě kontaminace závisí i na vlastnostech samotné půdy, jako jsou propustnost, pH, podíl organického uhlíku, textura a další [3].

Vojenské aktivity jsou zdrojem široké škály emisí. Jedná se zejména o organické polutanty a těžké kovy. Významná akumulace kovů pak byla zaznamenána v celé řadě vojenských prostorů. Jejich vysoké koncentrace představují zdravotní riziko pro vojenský personál [14].

Mezi organické polutanty analyzované na tomto území patří celá řada látek. Většina studií se zaměřuje především na sloučeniny související s výbušninami, jako jsou trinitrotoluen (TNT), hexogen (RDX), oktogen (HMX) a jejich transformační produkty. Dále byly zkoumány látky obsažené v pohonných hmotách, těžké organické látky, polychlorované bifenylly (PCBs), per- a polyfluoralkylové látky (PFAS) a v neposlední řadě také polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs), které mohou souviset s požáry nebo s provozem vojenských vozidel, jež často nepodléhají běžným emisním normám [3, 18].

Do skupiny kovů a metaloidů patří olovo, antimon, měď, arsen, zinek, wolfram, uran a thallium. Tyto prvky se uvolňují ze střel a jejich fragmentů. Obecně existuje korelace mezi koncentrací kovů v půdě či sedimentu a jejich obsahem v biotě [3].

2.1.3 Kontaminace a vliv na jednotlivé složky životního prostředí

Vojenské aktivity mohou negativně poškodit životní prostředí na mnoha úrovních. Od viditelných dopadů, jako jsou samotné výbuchy a vznik kráterů, až po kontaminaci škodlivými látkami, které lze detekovat pouze pomocí pokročilých analytických metod [5].

Míra poškození a kontaminace životního prostředí závisí především na intenzitě a frekvenci vojenského výcviku, stejně jako na množství použité techniky, což způsobuje, že dopady na jednotlivé složky životního prostředí se v různých vojenských prostorech liší [6].

V rámci výcviku dochází k přímému zásahu do prostředí, v němž se výcvik odehrává, přičemž významnou zátěž představuje také vysoká spotřeba fosilních paliv, která přispívá nejen ke kontaminaci životního prostředí, ale i ke změně klimatu. V dlouhodobém horizontu představuje používání munice na zkušebních střelnicích potenciální riziko kontaminace půdy, povrchových i podzemních vod. Kromě chemického zatížení přispívají vojenské aktivity také k emisím hluku a tepla a k úniku produktů spalování do ovzduší i vodních zdrojů, čímž dochází k dalšímu narušení ekosystémů [17].

2.1.3.1 Voda

K nepříznivým dopadům na životní prostředí může docházet nejen ve vojenských prostorech, ale i několik kilometrů po proudu, například v důsledku úniků mobilních látek, jako je ropa [13]. Ke kontaminaci přilehlých vodních ploch a podzemních vod přispívá také snížená infiltrace vody způsobená ztuhnutím půdy těžkou technikou, což vede k vyššímu odtoku vody s polutanty z daného území [5].

Zastoupení kontaminantů se liší v závislosti na typu vody. V povrchové vodě se nachází jiné kontaminanty a jejich odlišné koncentrace než v podzemní vodě [8].

Podzemní voda bývá nejčastěji kontaminována dusičnany, chloristany, výbušninami (zejména RDX a TNT) a některými kovy, jako je hliník, železo a mangan. Tyto látky pocházejí z munice, která se buď nerozložila nebo se její složky uvolnily během srážek. RDX a TNT jsou pro podzemní vodu v těchto oblastech typické díky své vysoké mobilitě. Průsakem do podzemních vod se tak mohou kontaminovat rozsáhlá území. RDX se v podzemních vodách vyskytuje ve větší míře než TNT, protože je stabilnější a méně náchylný k degradaci. Dokonce se vyskytuje pod jílovou vrstvou, která obvykle slouží jako ochrana před šířením znečištění. V podzemních vodách se také vyskytují dusičnany, jejichž zdroj může souviset s výrobou výbušnin, například TNT, nebo vznikají jako produkt degradace energetických látek. K jejich vyšší koncentraci v podzemních vodách přispívá i jejich vysoká mobilita [8].

V povrchových vodách lze nalézt kontaminanty, jako jsou TNT a chloristany. Obě tyto látky se však v podzemních vodách nacházejí ve vyšších koncentracích. Hlavním zdrojem chloristanů je raketové palivo, kde slouží jako oxidační činidlo [8].

Pokud se u jezer vyskytujících se na území vojenského prostoru aktivně cvičí a probíhá zde bombardování, kontaminanty se ve velké míře usazují v sedimentech. Tyto sedimenty obsahují látky typu TNT, které se mohou zpětně uvolňovat do povrchové vody. Obsahují také vysoké koncentrace arsenu a rtuti. Mezi zdroje znečištění patří výbuchy bomb a raket, jenž uvolňují kovy a další kontaminanty. Dalším zdrojem může být munice ze které se díky výbuchům a korozi uvolňují těžké kovy a splachy kontaminované půdy [8].

Složení rybí komunity ve vodních plochách se výrazně odvíjí od intenzity vojenské činnosti. V oblastech s vyšší vojenskou aktivitou je druhová rozmanitost rybího společenství mnohem menší než v oblastech s nižší vojenskou činností [6].

Byla zaznamenána i korelace mezi vojenskými aktivitami a degradací vodních toků. Pohyb velkých vozidel zvyšuje přísun sedimentů do toku, a to zejména v důsledku ztuhnutí půdy, kdy dochází k omezené infiltraci a dešťová voda splavuje částky půdy do vodního toku. Zvýšený obsah bahna mění složení rybích společenstev. Ryby s nízkou tolerancí na bahno z těchto toků úplně mizí [6].

2.1.3.2 Půda

Vojenské operace mají značný vliv na půdu. Jejich negativní dopady se obecně dají rozdělit do dvou základních skupin. První skupinou je kontaminace, druhou skupinou je poškození půdy způsobující erozi. U druhé skupiny se jedná zejména o změnu fyzikálních vlastností půdy v důsledku mechanického namáhání půdy [7].

Obrněná vozidla, dosahující hmotnosti až 60 tun [15] mohou za den projet i několik hektarů půdy [6]. Dopad na půdu je úzce spjat s frekvencí jejího zatěžování. Při menším opotřebení lze pozorovat zhutnění půdy a polehlou vegetaci. Při pravidelném přejezdu dochází k úplnému zhutnění půdy a ke ztrátě veškeré vegetace. Zhutnění půdy může vést i ke ztrátě dřevin [15]. Proto nejsou ve vojenských prostorech neobvyklé ani rozsáhlé plochy zcela bez vegetace [6]. K tomuto jevu dochází také v důsledku změny chemismu půdy, kdy se snižuje koncentrace uhlíku, což vede ke změně poměru uhlíku a dusíku v půdě [15]. Další změny chemismu půdy souvisejí se zvýšeným odtokem vody z těchto oblastí, což je způsobeno především zhutněním půdy [5].

Vojenská činnost ve vojenských prostorech ovlivňuje i druhové zastoupení jednotlivých rostlin. Při intenzivnějším využívání prostoru dominují vegetaci jednoleté rostliny a invazní druhy, zatímco v méně využívaných oblastech převládají vytrvalé traviny, byliny a mnoho původních druhů. [6].

Dalším zásahem do půdy je stavba vojenských budov pro vytvoření zázemí. Tato činnost sice není úzce spjata s vojenskou aktivitou, ale vojenské prostory mohou být situovány v oblastech, kde by se výstavba takových objektů za normálních okolností nepovolila [7]. Ve vojenských prostorech se také budují objekty pro vojenská cvičení a manévry. Samotný proces stavby i vysoká frekvence pohybu lidí v tomto území mají vliv na fyzikální a hydrologické vlastnosti půdy [7]. V důsledku zhutnění půdy dochází k úplnému zničení půdních společenstev bezobratlých. Hydrologické vlastnosti půdy jsou ovlivněny rovněž zhutněním, což vede ke snížení infiltrace vody [6].

V neposlední řadě zde dochází ke kontaminaci půdy organickými i anorganickými polutanty. Zdrojem mohou být i samotná vozidla, u nichž často dochází k úkapům olejů, maziv a pohonných hmot [7]. Energetické sloučeniny, jako jsou trhaviny a výbušniny, se zde využívají ve velkém množství. Tato skupina látek se však špatně sorbuje do půdy a ani se nijak významně neodpařuje, což vede k jejich mobilizaci v biosféře [4].

Při aplikaci min dochází kromě kontaminace výbušninami také ke kontaminaci kovy a plasty, z nichž je obal min tvořen [7].

V půdách kontaminovaných výbušninami lze pozorovat klesající koncentraci těchto látek s rostoucí hloubkou. Analýzy se zaměřují zejména na oblast kráterů vzniklých po detonacích výbušnin [19].

2.1.3.3 Vzduch

Emise oxidu uhličitého z vojenského sektoru do ovzduší se ve velkých zemích, jako jsou USA nebo Velká Británie, pohybují okolo jednoho procenta celkových emisí těchto států. Vojenské emise oxidu uhličitého pocházejí hlavně z provozu letectva, námořnictva a pozemních sil, přičemž letecké operace jsou největším zdrojem emisí. Vojenské základny významně přispívají k emisím prostřednictvím spotřeby elektřiny a vytápění [20].

Znečištění ovzduší ve vojenských prostorách je úzce spjata s polohou vojenského prostoru, počtem vojáků, kteří se zde cvičí a typem výcviku.

Vojenské prostory v pouštních oblastech jsou nejčastěji spojeny se zvýšenou koncentrací pevných částic (PM). Koncentrace PM byla v těchto oblastech měřena a monitorována. Tyto emise vznikají hlavně v důsledku výbuchů při dopadu dělostřeleckých granátů, použitím pásových vozidel a vrtulníků. Všechny tyto činnosti do atmosféry emitují velké množství pevných částic [21].

Emise oxidu uhelnatého a $PM_{2,5}$ produkované vojenskými aktivitami byly zaznamenány a potvrzeny ve velkém australském výcvikovém prostoru. Tyto emise jsou přímo spojeny s vojenskou výcvikovou činností. V tomto prostoru však probíhají cvičení s velkým počtem vojáků, který může dosahovat až desítek tisíc [22].

Dalším velkým zdrojem znečištění ovzduší ve vojenských prostorech jsou reakce během výbuchů, při nichž se reaktanty jako je palivo, okysličovadlo, pojivo a přísady, mění na produkty. Tyto produkty mohou být jako pevné, tak plynné a mohou představovat velké riziko pro lidské zdraví [23].

Složení produktů hoření záleží na podmínkách hoření a na typu reaktantů. Reaktanty na bázi nitrocelulózy mají při hoření za hlavní produkty oxid uhličitý, oxid uhelnatý, dusík a vodu. Při nedokonalém hoření však mohou vznikat methan, kyselina kyanovodíková a oxidy dusíku, které se následně uvolňují do ovzduší [23].

Produkty hoření paliv a okysličovadel obsahují různá množství oxidů kovů, zejména oxidy hořčíku, hliníku, draslíku, beryllia, zirkonia a železa. Dalšími produkty hoření jsou oxidy dusíku, amoniak, halogenované uhlovodíky, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a pevné částice různých velikostí [23].

Mezi nejvýznamnější zdroje emisí ve vojenských prostorech patří využívání pohonných hmot [24]. Například těžká vojenská nákladní vozidla poháněná vznětovým motorem (typ Tatra Kolos), jako je příklad uvedený na Obrázku 2, nepodléhají emisním regulacím v takové míře jako vozidla v běžné silniční dopravě. Jejich motory jsou často starší konstrukce, aby se minimalizovala složitost a zjednodušily opravy. Současně využívají širokou škálu paliv pro zajištění provozuschopnosti v náročných podmínkách. Tato vozidla s vysokými výfukovými komíny vypouštějí do ovzduší oxid uhličitý, PM a oxidy dusíku. Měřený počet emisních částic ve studii byl přibližně tisíckrát vyšší než emisní faktor stanovený v Evropské unii. Studie se zaměřila na měření emisí při nižší rychlosti těchto vozidel, přičemž se předpokládá, že při vyšších rychlostech budou emise ještě vyšší [18].



Obrázek 2: Příklad obrněného vozidla používaného v Armádě ČR [25]

2.2 Organické polutanty ve vojenském prostoru

Do této skupiny spadá celá řada látek. Hlavní skupinou organických polutantů v životním prostředí jsou perzistentní organické polutanty, označované jako POPs. Jedná se o skupinu toxických a karcinogenních chemických sloučenin. Patří sem polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenoly, polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany. Tyto sloučeniny patří mezi nejčastější znečišťující látky přítomné v půdním prostředí [26].

Další skupinou organických polutantů, které se v půdě vyskytují v důsledku vojenské činnosti, jsou per- a polyfluoralkylové látky, tzv. PFAS. Tyto látky se do půdy dostávají v důsledku používání hasících pěn, které byly v minulosti používány k hašení požárů uhlovodíkových paliv [4].

2.2.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou organické sloučeniny spadající do skupiny aromatických uhlovodíků. Jsou tvořeny dvěma a více kondenzovanými benzenovými jádry uspořádanými v různých prostorových konfiguracích. Tyto sloučeniny obsahují výhradně atomy uhlíku a vodíku, bez přítomnosti heteroatomů [27].

Podle struktury mohou být aromatické kruhy uspořádány lineárně, angulárně nebo klastrově [28]. Mezi typické zástupce lineárních PAHs patří anthracen, angulární strukturu má například dibenzo[a,h]anthracen a klastrovou konfiguraci vykazuje pyren. PAHs se obecně vyznačují vysokými teplotami tání a varu, což podmiňuje jejich výskyt převážně v pevném skupenství [29]. Obvykle se jedná o bílé, světle žluté nebo bezbarvé pevné látky [28].

Z hlediska fyzikálně-chemických vlastností mají polycyklické aromatické uhlovodíky nízký tlak par a nízkou rozpustnost ve vodě, přičemž oba tyto parametry s rostoucí molekulovou hmotností dále klesají. S vyšší molekulovou hmotností zároveň roste jejich chemická stabilita a odolnost vůči oxidačním a redukčním procesům. PAHs jsou charakteristicky lipofilní, což zajišťuje jejich dobrou rozpustnost v organických rozpouštědlech [29].

Mezi další specifické vlastnosti těchto látek patří tepelná stabilita, odolnost vůči korozi, schopnost vedení elektrického proudu a citlivost na světelné záření. Většina PAHs vykazuje fluorescenci, po excitaci vyzařují charakteristické emisní spektrum, což se využívá při jejich detekci [29].

Z hlediska molekulové hmotnosti se PAHs dělí na lehké, obsahující dva až tři aromatické kruhy, a těžké, se čtyřmi a více kruhy [28]. Těžké PAHs jsou obecně chemicky stabilnější, vykazují vyšší toxicitu a zároveň větší perzistenci v životním prostředí. S rostoucím počtem benzenových jader roste i jejich hydrofobicita, což dále zvyšuje jejich škodlivost vůči ekosystémům i lidskému zdraví [27].

Z environmentálního hlediska jsou polycyklické aromatické uhlovodíky považovány za perzistentní a všudypřítomné kontaminanty životního prostředí. Primárně vznikají jako produkty neúplného spalování organických materiálů, jako jsou uhlí, ropa, dřevo či benzín [29].

Mezi hlavní antropogenní zdroje PAHs patří zejména vytápění budov, přičemž dominantní roli hrají domácí topeniště na tuhá paliva a výfukové plyny z motorových vozidel. V atmosféře se tyto látky vyskytují ve formě plynné, adsorbované na částicích suspendovaných ve vzduchu, nebo jako součást aerosolů. Způsob jejich výskytu, zda v plynné fázi, nebo navázané na částice, zásadně ovlivňuje jejich atmosférickou distribuci a rovněž určuje mechanismus, kterým se mohou dostat do lidského organismu [29].

Odstraňování PAH z atmosféry probíhá prostřednictvím suché či mokré depozice, přičemž účinnost těchto procesů přímo souvisí s jejich rozdělením mezi plynnou a částicovou fázi. Atmosférická depozice je zároveň považována za hlavní cestu, jak se tyto látky dostávají do půdního prostředí [29].

Vzhledem k velkému počtu existujících PAHs bylo pro analytické účely a legislativní regulace vybráno omezené spektrum těchto látek, obvykle zahrnující 14 až 20 reprezentativních molekul [29]. Na základě jejich toxicity bylo 16 z těchto sloučenin zařazeno mezi prioritní kontaminanty podle Agentury Spojených států pro ochranu životního prostředí (USEPA) [28]. Struktura těchto prioritních PAHs je znázorněna na Obrázku 3.

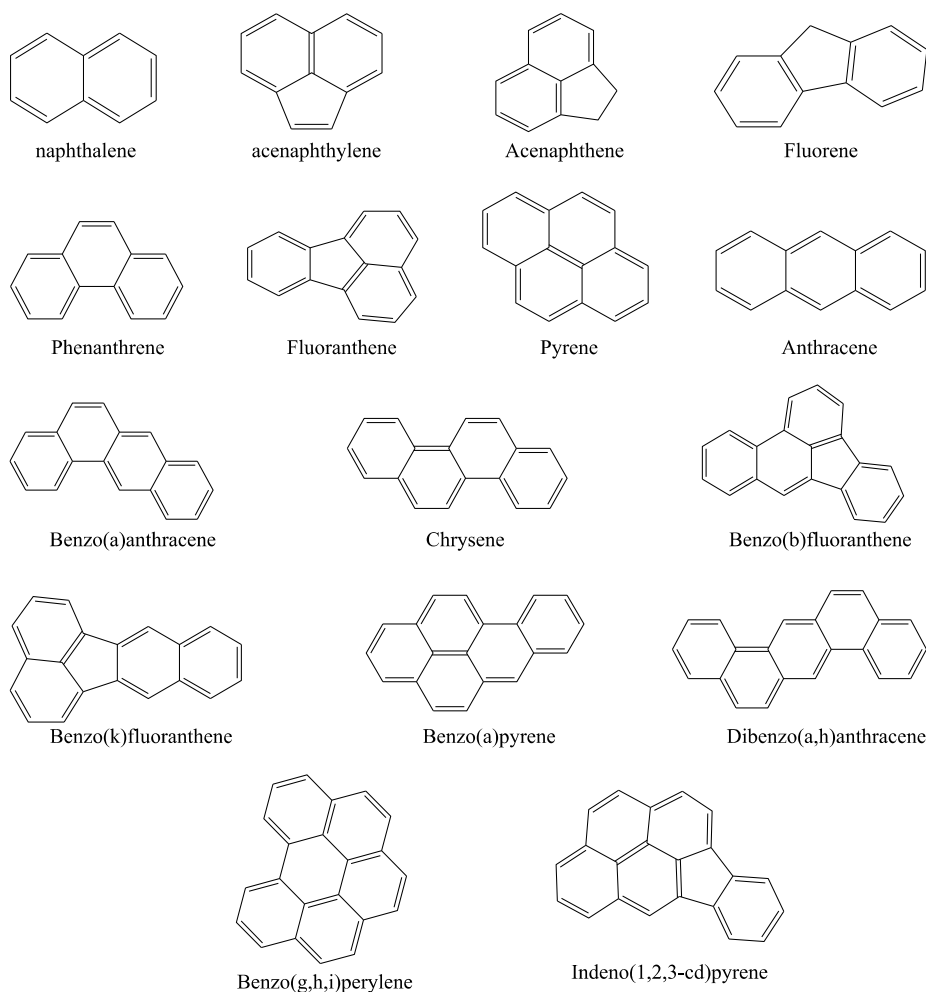
Z hlediska původu lze zdroje PAHs v životním prostředí rozdělit do tří kategorií pyrogenní, petrogenní a biologické [29].

Pyrogenní PAHs vznikají při procesech pyrolýzy, tedy při vystavení organických materiálů vysoké teplotě za omezeného nebo nulového přístupu kyslíku. Typickými příklady jsou neúplné spalování paliv v osobních i nákladních automobilech, spalování dřeva při lesních požárech či v domácích topeništích. Teploty v pyrogenních systémech se běžně pohybují v rozmezí 350 až 1200 °C [29].

Petrogenní PAHs jsou spojeny především s ropnými produkty, a to s úniky při jejich těžbě, skladování, přepravě a využívání. Mezi typické zdroje patří úniky do mořské i sladké vody, havárie skladovacích nádrží, jak podzemních, tak nadzemních, nebo akumulace malých množství ropných látek, např. benzín, motorový olej, v místech s častým provozem motorových vozidel [29].

Mezi přírodní zdroje PAHs se řadí lesní požáry, vulkanická aktivita, bakteriální a řasová syntéza, přirozené ropné průsaky, eroze sedimentárních hornin obsahujících ropu a rozklad rostlinného materiálu [29].

Z hlediska chemické struktury jsou u ropných PAHs hojnější pětičlenné aromatické kruhy než u pyrogenních, kde dochází především ke vzniku stabilnějších šestičlenných cyklů. Právě na základě složení jednotlivých PAHs lze přibližně určit, zda kontaminace pochází z pyrogenního, nebo petrogenního zdroje [29].



Obrázek 3: Strukturální vzorce 16 EPA PAH. Převzato z [30]

2.2.1.1 Hlavní zdroje ve vojenském prostoru

Vojenské prostory představují prostředí, kde se mohou PAHs hromadit z celé řady různých zdrojů. Jedním z nejvýznamnějších jsou výbuchy pyrotechniky a spalování organických materiálů, jako je dřevo či půdní porost [19].

Dalším významným zdrojem kontaminace je střelba na speciální typy terčů. V minulosti byly v USA tyto terče vyráběny převážně z jílu nebo vápence, přičemž jako pojivo sloužily látky na bázi uhlovodíků. Právě tato pojiva představovala podstatný zdroj PAHs, které se při fragmentaci terčů uvolňovaly ve velkém množství do půdního prostředí [4].

Neméně významným zdrojem kontaminace jsou motorová vozidla. PAHs jsou přítomny přímo v palivech, takže při úniku, dochází k jejich přímému vstupu do půdy. Další množství těchto látek vzniká sekundárně během samotného spalování pohonných hmot v motorech [12].

Výzkum provedený na bývalém vojenském cvičišti Milovice-Mladá v České republice, konkrétně na lokalitě tankové střelnice, prokázal nejvyšší koncentrace PAHs u sloučenin, jako jsou fenanthren, pyren a fluoranthen. Naopak benzo(a)pyren byl ve vzorcích zastoupen v relativně nižších koncentracích [12].

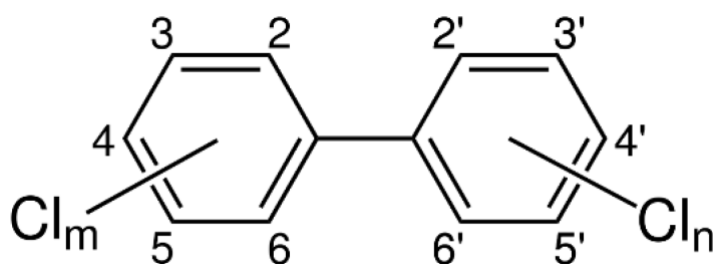
Ropa samotná se vyznačuje vysokým obsahem lehčích PAHs s vyšším stupněm alkylace. Naopak spalováním ropy vznikají převážně nealkylované sloučeniny, přičemž často převažují PAHs se čtyřmi až šesti aromatickými kruhy. I přes celkově nízké koncentrace PAHs ve studovaných půdních extraktech byl z výsledků patrný tzv. otisk spalování ropy. Žádná z hodnot organických polutantů nicméně nepřekročila nejvyšší přípustné limity stanovené legislativou České republiky [12].

2.2.2 Polychlorované bifenyly

Polychlorované bifenyly jsou na rozdíl od polycyklických aromatických uhlovodíků výhradně antropogenního původu. Poprvé byly použity v roce 1929. Koncem sedmdesátých let dvacátého století byly zakázány v severní Americe a západní Evropě. Následně byly v roce 2004 zakázány celosvětově na základě Stockholmské úmluvy [26].

Polychlorované bifenyly jsou organické sloučeniny odvozené od bifenyly, ve kterém jsou atomy vodíku nahrazeny atomy chlóru. Celkem existuje 209 kongenerů PCBs, které se liší počtem a polohou atomů chlóru v molekule [31].

Díky své hydrofobní povaze a chemické stabilitě PCBs jen obtížně podléhají rozkladu účinkem kyselin, zásad nebo tepla. Z těchto důvodů, spolu s jejich izolačními vlastnostmi a nehořlavostí, byly PCBs široce využívány v různých oblastech komerčního a chemického průmyslu. Typickými aplikacemi byly přenos tepla, výroba pryžových a plastových produktů, hydraulická zařízení, barviva a pigmenty [31].



Obrázek 4: Obecný vzorec PCB. Převzato z [32]

2.2.2.1 Polychlorované bifenyly ve vojenském prostoru

PCBs byly historicky využívány v řadě vojenských aplikací, například jako součást hydraulických kapalin, naplní transformátorů či nátěrových hmot používaných na vojenském vybavení [33, 34].

Existují výzkumy, které potvrzují, že vojenské prostory, nacházející se na Antarktidě a Aljašce, které byly v minulosti využívány pro obranné účely, představují významný bodový zdroj kontaminace PCBs [35, 36].

Předchozí výzkumy zaměřené na biomonitoring volně žijících živočichů, například ptáků v oblasti severního Pacifiku, odhalily zvýšené koncentrace PCBs v lokalitách, které byly v minulosti ovlivněny vojenskou činností. Tento fakt podporuje hypotézu, že vojenské základny a jejich okolí mohou fungovat jako významné lokální zdroje kontaminace PCBs [37].

Kromě místních zdrojů kontaminace je třeba u PCBs zohlednit i jejich šíření atmosférou na velké vzdálenosti. To ukazuje, jak složité je řešit znečištění vojenských výcvikových prostor, protože kromě sanace přímo na místě je nutné počítat i s přísunem znečištění ze vzdálených oblastí [38].

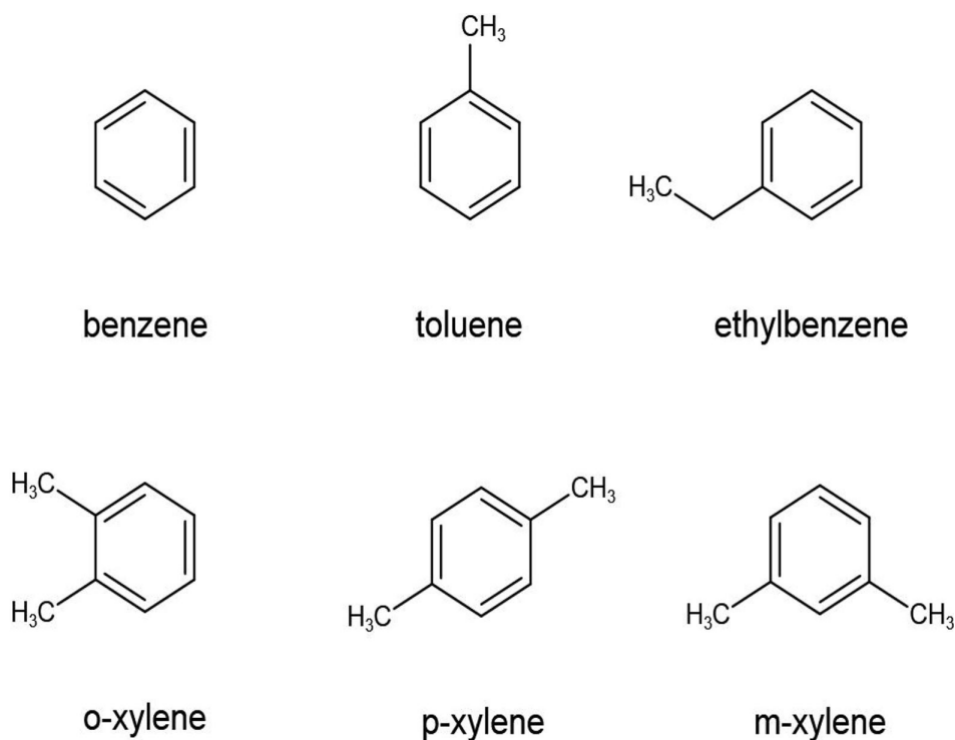
V rámci citované studie byly analyzovány vzorky půdy, sedimentů a rostlin z bývalého vojenského prostoru na Aljašce. Výsledky jednoznačně prokázaly, že hlavním zdrojem kontaminace v této oblasti byla vojenská činnost. Nejvyšší koncentrace PCBs byly zjištěny ve svrchních vrstvách půdního profilu, kde dosahovaly hodnot až 550 mg/kg, přičemž s rostoucí hloubkou koncentrace výrazně klesala, což bylo obdobně pozorováno i ve vzorcích sedimentu [36].

Analýza spektra kongenerů dále ukázala, že se jednalo převážně o vícechlorované bifenyly, konkrétně penta-, hexa- a heptachlorované kongenery, což odpovídá původu z vojenské činnosti. Vyšší stupeň chlorace je typický pro lokální zdroje, neboť s rostoucím počtem chlorových atomů klesá schopnost PCBs podílet se na dálkovém atmosférickém transportu [36].

2.2.3 Těkavé organické sloučeniny

Těkavé organické látky (VOC) představují rozsáhlou skupinu organických chemických sloučenin, které se vyskytují v mnoha výrobcích. Za normálních podmínek se snadno vypařují, a tak se dostávají do životního prostředí. Vyznačují se vysokou těkavostí, mobilitou a značnou odolností vůči rozkladu, což jim po jejich uvolnění umožňuje transport na velké vzdálenosti. Zdroje těkavých organických látek mohou být jak přírodního, tak antropogenního původu. Mezi přírodní zdroje patří emise ze stromů a vegetace, lesní požáry či anaerobní procesy probíhající v bažinách. Antropogenními zdroji jsou domácí i průmyslové činnosti, odmašťování kovových povrchů, čištění textilu, extrakce potravin, aplikace pesticidů, výpary ze septiků, chlorace, doprava, odpařování uhlovodíkových paliv, skladování a distribuce ropy, skládky, tisk a stavebnictví [39].

Skupina látek zahrnující benzen, toluen, etylbenzen a xyleny (ortho-, meta- a para- izomery) je označována zkratkou BTEX. Jednotlivé sloučeniny z této skupiny jsou znázorněny na Obrázku 5. BTEX patří mezi hlavní zástupce těkavých organických látek. Hlavními zdroji BTEX jsou motorová paliva, barvy a zpracovatelský průmysl [40].



Obrázek 5: Struktura jednotlivých BTEX. Převzato z [40]

V průmyslovém kontextu se BTEX sloučeniny rozlišují především na pyrogenní a petrogenní. Pyrogenní BTEX vznikají při pyrolýze, tedy za podmínek vysoké teploty působící na organické materiály. Při neúplném spalování uhlí nebo dřeva se může do ovzduší uvolnit značné množství těkavých látek, přičemž BTEX tvoří mezi šedesáti až devadesáti procenty z celkového objemu těchto emisí [40].

Významným zdrojem BTEX jsou také zážehové motory, zejména ve městských oblastech, kde představují hlavní zdroje těchto emisí. Studené starty dieselových motorů přispívají ke vzniku vysokých koncentrací benzenu během období maximálního dopravního zatížení, které mohou být několikanásobně vyšší než při stabilním provozu motoru [40]. Dalším velkým zdrojem znečištění je přeprava ropy, kdy může docházet k únikům v podobě drobných úkapů [40].

BTEX se rovněž využívají jako složky mnoha výrobků, mezi které patří například lepidla, nátěry, odmašťovadla, leštidla, pryskyřice, detergenty, barviva, výbušniny, paliva, inkousty, pesticidy nebo meziprodukty při syntéze celé řady organických látek v chemickém nebo farmaceutickém průmyslu [40].

2.2.3.1 Zdroje ve vojenském prostoru

BTEX se za běžných podmínek uvolňují do atmosféry především spalováním fosilních paliv, odpařováním pohonných hmot na čerpacích stanicích, rozlitím ropných produktů nebo používáním organických rozpouštědel. Největší podíl emisí však pochází ze spalovacích motorů, které jsou hlavním zdrojem BTEX v životním prostředí a mohou představovat až 95 % celkových emisí BTEX vznikajících v důsledku lidské činnosti [41].

Ve vojenských prostorech jsou BTEX předmětem analýzy především v souvislosti s úniky benzínu a nafty a následnou sanací kontaminovaného půdního prostředí. Podle výzkumu v bývalém vojenském prostoru v Koreji byla po takovém úniku zjištěna koncentrace BTEX 80 mg/kg [42].

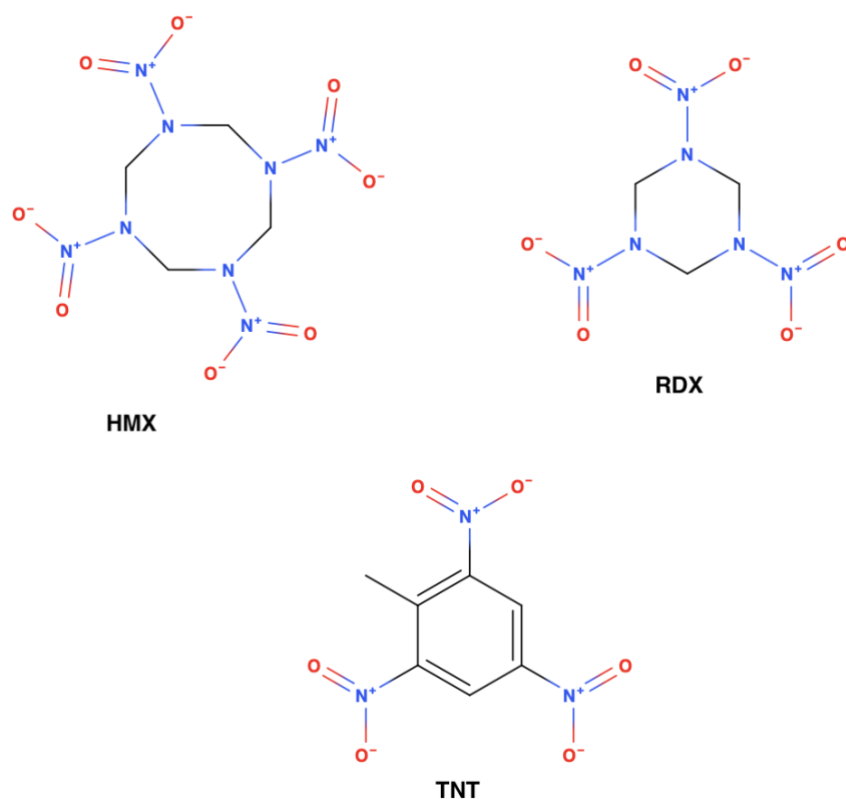
Vojenský personál je pak BTEX vystaven na denní bázi. Bylo zjištěno, že expozice BTEX je výrazně vyšší u vojáků pracujících v dílnách než u těch, kteří vykonávají pochůzkovou činnost [43].

2.2.4 Energetické sloučeniny

První skupinou energetických sloučenin jsou výbušniny. Výbušniny na organické bázi lze rozdělit do dvou základních skupin. První z nich tvoří nitroaromatické látky, do které spadá například trinitrotoluen (TNT) a jeho deriváty. Dinitrotoluen vzniká jako nežádoucí vedlejší produkt při výrobě TNT, a proto je Agenturou ochrany životního prostředí Spojených států (USEPA) klasifikován jako prioritní kontaminant. Zároveň se vyznačuje nízkou rozpustností ve vodě a bývá často detekován na vojenských cvičištích, kde se používá ostrá munice [4].

Druhou skupinou jsou nitroaminové látky, zejména hexogen (RDX) a oktogen (HMX). Jedná se o sekundární výbušniny, což znamená, že pro jejich iniciaci je nutno použít primárních výbušnin [4].

Další skupinou energetických sloučenin spadající do kategorie organických polutantů jsou trhaviny. Tyto látky jsou tvořeny směsí hlavní výbušné složky a dalšími přísadami. Mezi nejčastěji používané složky patří nitrocelulóza, nitroglycerin a dinitrotoluen. Na rozdíl od výbušnin se však trhaviny v půdě vyskytují jen zřídka, a proto je k dispozici jen velmi omezené množství výzkumů zabývajících se jejich výskytem a chováním v životním prostředí [4].



Obrázek 6: Struktury jednotlivých látek. Vytvořeno v programu MolView [44]

2.2.4.1 Chování a toxicita výbušnin v životním prostředí

Tato skupina látek se obtížně sorbuje do půdního prostředí a zároveň se výrazně neodpařuje, což přispívá k její vysoké mobilitě v biosféře. Tento fakt vyvolává obavy z jejich možného negativního dopadu na lidské zdraví [4].

RDX je toxický pro široké spektrum organismů napříč všemi složkami životního prostředí od ovzduší, přes půdu až po vodní ekosystémy. Prokazuje cytotoxické, genotoxické a neurotoxické účinky a existují také indicie o jeho karcinogenitě. Za aerobních i anaerobních podmínek může být RDX biologicky rozkládán mikroorganismy, přičemž dochází ke vzniku tzv. N-nitrosovaných metabolitů. Tyto sloučeniny byly detekovány například v podzemních vodách v okolí armádního muničního závodu ve státě Iowa, USA [45].

USEPA klasifikovala RDX jako potencionální lidský karcinogen. N-nitrososloučeniny vznikající jako jeho metabolity při mikrobiálním rozkladu jsou navíc potvrzenými genotoxickými karcinogeny. Nedávné studie prokázaly, že dva z těchto metabolitů, MTX a TNX, jsou toxické pro žízály a laboratorní myši, u nichž způsobují inhibici růstu, poškození DNA a v některých případech i úhyn [45].

Výskytu TNT v půdním prostředí může vést k významné bioakumulaci a toxikologickým účinkům u obojživelníků [46]. Zároveň bylo zjištěno, že metabolity TNT mohou vyvolat oxidační poškození DNA a následně ohrozit reprodukční funkce u exponovaných organismů [47].

2.3 Vybrané organické látky v životním prostředí

Jak se organické polutanty v životním prostředí budou chovat je silně ovlivněno jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Sedimenty a půdy představují velmi účinné sorbenty zejména pro PAHs a další hydrofobní organické polutanty [48].

V atmosféře mohou interakce s uhlíkatými částicemi a přirozenou organickou hmotou významně ovlivnit nejen rozdělení mezi fázemi, ale i mobilitu jednotlivých polutantů [49, 50].

Zásadní roli v šíření a přetrvávání organických polutantů v ekosystémech hrají také procesy bioakumulace a trofického přenosu. Řada studií prokázala, že perzistentní organické polutanty jsou účinně sorbovány primárními producenty, například fytoplanktonem [51]. Následně dochází k jejich akumulaci a biomagnifikaci v rámci vodních potravních sítí [52].

2.3.1 Transformace vybraných látek v životním prostředí

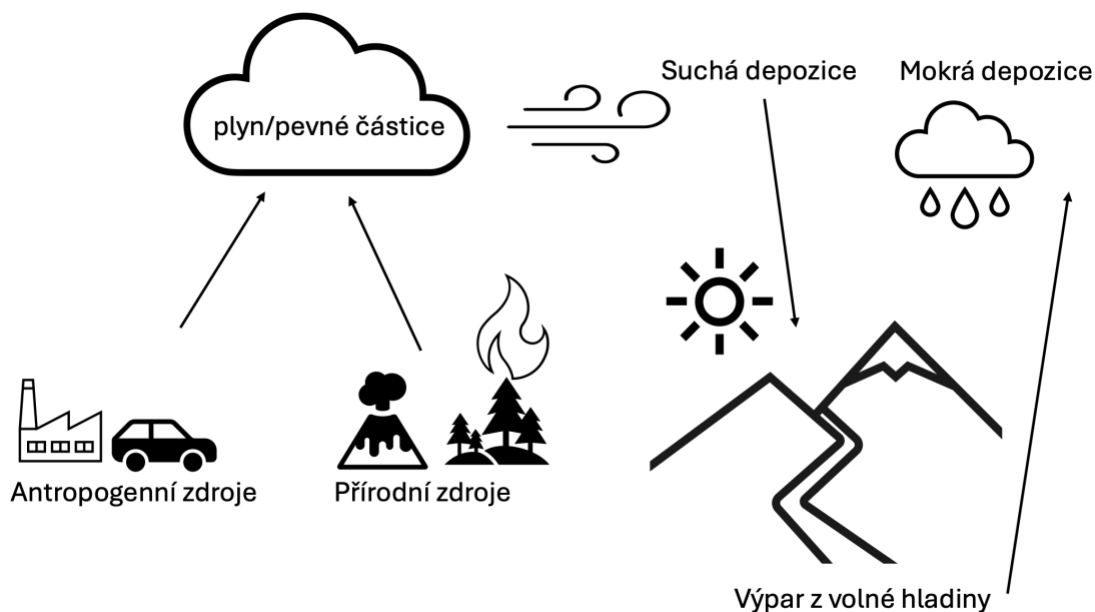
2.3.1.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky

PAHs se vyskytují ve všech složkách životního prostředí [29].

Atmosféra hraje klíčovou roli v šíření PAHs v životním prostředí, což vysvětluje jejich všudypřítomný výskyt. PAHs se do ovzduší uvolňují především v důsledku neúplného spalování organických materiálů. Dalším významným zdrojem jsou výfukové plyny z motorových vozidel. Po uvolnění do atmosféry se PAHs vyskytují buď v plynné nebo v pevné fázi. V pevné fázi jsou adsorbovány na PM, což je umožněno díky jejich nízké tenzi par. Ve srovnání s těkavějšími látkami, jako je například benzen, se PAHs sorbují na PM mnohem efektivněji. Tenze par PAHs úzce souvisí s jejich molekulovou hmotností, látky s vyšší molekulovou hmotností mají zpravidla nižší tenzi par a naopak. V ovzduší tedy existuje rozdíl mezi plynnou a částicovou fází. V plynné fázi bývá celková koncentrace PAHs zpravidla vyšší, ale jsou zde přítomny sloučeniny s nižší molekulovou hmotností. Naproti tomu PAHs s vyšší molekulovou hmotností se téměř výhradně sorbují na PM a v plynné fázi se vyskytují minimálně. Sezónní a klimatické podmínky ovlivňují rozložení PAHs mezi oběma fázemi. V letním období nebo v tropických oblastech převládají PAHs v plynné fázi, zatímco v zimních měsících či arktických oblastech dominují v částicové fázi. Adsorpce PAHs na pevné částice výrazně závisí také na povaze těchto částic. Typicky se jedná o prach, saze, pyl, pyrogenní oxidy kovů a další [29].

Z ovzduší se PAHs do půdy dostávají prostřednictvím mokré nebo suché depozice. Tyto látky mohou pocházet jak z bezprostředního okolí, tak i ze značně vzdálených oblastí. Míra jejich sorpce na půdu je ovlivněna obsahem organického uhlíku v půdním prostředí. V půdě se PAHs váží na půdní částice, které následně ovlivňují jejich mobilitu. Ta se liší v závislosti na velikosti a typu půdních částic [29]. PAHs s vysokou molekulovou hmotností mají tendenci se ve větší míře akumulovat v půdách, jejich poločas rozpadu se pohybuje okolo devíti let [26]. Přítomnost PAHs v půdě může přímo ovlivňovat její pórovitost a schopnost zadržovat vodu, čímž nepříznivě působí na diverzitu a populační hustotu mikroorganismů [53].

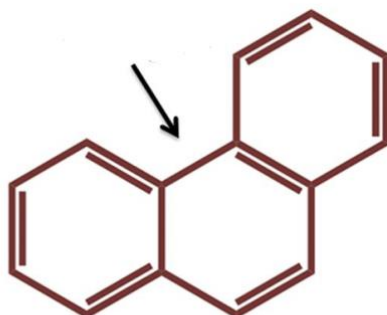
PAHs se do sedimentu dostávají několika způsoby. Částice z ovzduší se usadí na vodní hladině a následně, vlivem sedimentace nebo vodních proudů, klesají do sedimentu. Ve vodních plochách nacházejících se v blízkosti měst a obcí mohou být PAHs do sedimentu transportovány také dešťovými a odpadními vodami či splachem z komunikací. Tyto látky se následně sorbují na částice sedimentu a stávají se tak jeho součástí. Jakmile se PAHs do sedimentu dostanou stanou se nepohyblivým, jelikož jejich polární struktura brání jejich rozpustnosti ve vodě. Přesto však nejsou zcela nerozpustné, PAHs s nižší molekulovou hmotností se mohou ze sedimentu do vody zpětně uvolňovat. Tímto způsobem se dostávají do pórové vody, kde se stávají biologicky dostupnými pro organismy, které se v sedimentech vyskytují. Jestliže sedimenty obsahují organické koloidy tak se do nich PAHs uvolňují a zvyšuje se tak jejich mobilita a jejich biologická dostupnost [29].



Obrázek 7: Cyklus PAHs v životním prostředí

Degradace PAHs v životním prostředí zahrnuje procesy jako biodegradaci, fotooxidaci, chemickou oxidaci. Každý z těchto mechanismů ovlivňuje PAHs odlišně, což je to dáno zejména rozdílnou strukturou PAHs a jejich specifickými fyzikálními, biologickými a chemickými vlastnostmi [29].

Rozklad PAHs probíhá za aerobních i anaerobních podmínek. Aby mohly bakterie PAHs rozkládat, musí být tyto látky pro mikroorganismy biologicky dostupné. PAHs se stávají biologicky dostupnými tehdy, jsou-li rozpuštěny ve vodě nebo přítomny v plynné fázi. Naopak PAHs sorbované na půdní částice nejsou pro bakterie biologicky dostupné a nemohou je efektivně rozkládat. Biodostupnost PAHs pro mikroorganismy ovlivňuje i samotná chemická struktura molekul. Například angulární PAHs jsou termodynamicky stabilnější, ale tyto PAHs obsahují tzv. zálivové oblasti (Obrázek 8), které dobře podléhají rozkladu za pomoci bakteriálních enzymů. Proto jsou angulární PAHs biologicky degradovatelnější než struktury lineární nebo klastrové. Samotná účinnost rozkladu může být rovněž ovlivněna preferencemi mikroorganismu, pokud má k dispozici snáze využitelný zdroj energie, může rozklad PAHs upozadovat [29].



Obrázek 8: Struktura angulárního PAH a zálivové oblasti. Převzato z [54]

Fotolýza je proces rozkladu molekuly, který je iniciován absorpcí světelné energie. Dochází k němu tehdy, když molekula PAH absorbuje světlo, čímž dochází k excitaci elektronů uvnitř molekuly. Tato excitace narušuje stabilní strukturní uspořádání molekuly a vytváří podmínky pro následné fyzikální a chemické procesy vedoucí k jejímu rozkladu. Fotolýza probíhá jen

v omezené míře, pokud jsou PAHs sorbovány na částice v atmosféře nebo v půdě. Účinnost těchto reakcí stoupá s rostoucím specifickým povrchem částic. Rychlost fotolýzy je rovněž vyšší na světlých částicích ve srovnání s tmavými [29].

2.3.1.2 Polychlorované bifenyly

Celková světová produkce PCBs se odhaduje na přibližně jeden a půl milionu tun, z čehož zhruba deset procent zůstává dodnes v životním prostředí. Zde se PCBs chovají perzistentně, vykazují toxické účinky a dochází k jejich bioakumulaci [31].

Díky jejich transportu v atmosféře byly PCBs detekovány i v oblastech, kde nikdy nebyly přímo použity. Z tohoto důvodu se alespoň ve stopovém množství nacházejí ve všech složkách životního prostředí napříč globálními ekosystémy. Stupeň chlorace má přitom zásadní vliv na jejich distribuci v jednotlivých složkách životního prostředí. PCBs se vyskytují jak v biotických, tak abiotických složkách životního prostředí [31].

V sedimentech povrchových vod se PCBs hromadí ve značném množství. Ve vodním prostředí se nacházejí rozptýlené organické látky, jílové částice a mikročástice, na které se PCBs účinně sorbují. Tyto látky mají vyšší hustotou než voda, a proto dochází k jejich usazování sedimentací, čímž se PCBs akumuluje v sedimentech. Ze sedimentů se však mohou zpětně uvolňovat do vodního sloupce a následně se vypařováním dostávat zpět do atmosféry. Tento jev nastává zejména v sušších obdobích, kdy je koncentrace PCBs v sedimentu nejvyšší. Z ovzduší se PCBs dostávají do půdy prostřednictvím mokré depozice (během dešťových nebo sněhových srážek), případně suchou depozicí, při níž se sorbují na tuhé částice, které následně sedimentují na povrchu půdy [31].

Perzistence PCBs v životním prostředí závisí na počtu a poloze atomů chlóru navázaných na bifenylových kruzích. K jejich rozkladu dochází působením slunečního záření a následným působením mikroorganismů. Sluneční záření hraje klíčovou roli při degradaci PCBs ve vodním prostředí, atmosféře a na povrchu půdy. Světlem indukovaná degradace probíhá pomaleji u planárních PCBs v porovnání s neplanárními strukturami. V atmosféře PCBs při slunečním záření přednostně reagují s ozonem a vodou, které proces degradace urychlují. PCBs přítomné ve vodním prostředí se rozkládají především prostřednictvím fotolýzy. V půdě a sedimentech je degradace závislá na mikroorganismech. Rychlost tohoto procesu je ovlivněna řadou faktorů, zejména typem PCBs, počtem atomů chlóru ve struktuře, druhem mikroorganismů, teplotou prostředí a dostupností živin. Tento rozklad může být velmi pomalý, nebo dokonce neprobíhat vůbec, zejména v případě, že půda či sediment obsahuje kyslík [31].

2.3.1.3 Těkavé látky

V životním prostředí se těkavé látky šíří půdou, vodou i ovzduším. V půdě mají tyto látky tendenci se distribuovat mezi půdními částicemi, přičemž často dochází k jejich následnému odpařování do atmosféry. Odpařování je u těchto látek častějším procesem než například výluh do podzemních vod nebo sorpce na půdních částicích [40].

Mezi tři nejvýznamnější zdroje BTEX ve vodním prostředí patří vypouštění odpadních vod, vodní doprava a úniky ropy. Na koncentraci těchto látek ve vodách má výrazný vliv teplota a množství srážek. Se zvyšujícím se odtokem a teplotou dochází ke snižování koncentrace BTEX v povrchových vodách. V mořské vodě BTEX během letních měsíců podléhá procesům vypařování, sedimentace a biodegradace [40].

Množství BTEX v atmosféře ovlivňuje především teplota, difúze a vzdálenost od zdroje emisí. Obecně bývají v teplejších měsících zaznamenávány nižší koncentrace, zatímco v zimním období je jejich koncentrace zvyšována častým výskytem inverzní vrstvy, která brání ředění znečišťujících látek. V létě, kdy není inverzní vrstva přítomna, je koncentrace BTEX v ovzduší mnohem nižší. Také se BTEX lépe rozkládají za pomoci fotolýzy. Denní průběh koncentrací BTEX v ovzduší vykazuje pravidelné kolísání; ráno a večer bývají hodnoty vyšší než v poledních hodinách. Tento jev je způsoben zvýšenými emisemi výfukových plynů během

dopravních špiček a odlišnými meteorologickými podmínkami, zejména sníženou intenzitou fotolýzy V deštivých dnech jsou koncentrace BTEX v ovzduší rovněž vyšší, neboť dochází k omezené fotolýze a dešťová voda není schopna BTEX účinně odstraňovat. Mokrá depozice těchto látek je při deštivém počasí minimální, jejich odbourávání probíhá spíše prostřednictvím chemické oxidace, přičemž klíčovou roli zde hraje hydroxylový radikál [40]. Do ovzduší se těkavé látky dostávají i přírodní cestou, kdy řada rostlin tyto látky uvolňuje do prostředí jako odpověď na změnu podmínek, například při záplavách, suchu, změnách teploty či světelných podmínkách [39].

V půdě je zásoba těkavých organických sloučenin minimální a nesrovnatelná s koncentracemi polotěkavých a netěkavých organických polutantů. Podle textury, tedy procentuálního zastoupení písku, jílu a prachu, lze půdu rozdělit přibližně do dvanácti kategorií. BTEX v písčité půdě dosahují rovnovážného stavu rychleji než v půdě jílovité, přesto však jílovitá půda obecně absorbuje větší množství BTEX než půda písčitá. Textura půdy tedy výrazně ovlivňuje koncentraci a distribuci BTEX v půdním prostředí. Naopak hustota emisního zdroje, vzdálenost od něj ani povětrnostní podmínky nemají na koncentraci BTEX v půdě významný vliv [40].

V několika málo případech byl toluen detekován v pitné vodě v koncentraci nižší než tři mikrogramy na litr. V podzemních vodách u průmyslových oblastí může dosahovat až tři a půl tisíce mikrogramů na litr. V podzemních vodách je koncentrace etylbenzenu pod setinou mikrogramu na litr. Celkový denní příjem BTEX z pitné vody byl vypočten na 97 mikrogramů při předpokladu konzumace dvou litrů vody denně [40].

2.3.2 Negativní účinky vybraných látek na živočichy a člověka

2.3.2.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Expozice PAHs vede k podráždění očí, nevolnosti a průjmům. Zároveň je potvrzeno, že způsobují podráždění a záněty kůže. U pracovníků, kteří jsou PAHs vystaveni na pracovišti, byly zaznamenány zdravotní potíže, včetně zvýšeného rizika vzniku různých typů rakoviny. Některé specifické sloučeniny z této skupiny, například pyren a benzo[a]pyren, byly přímo identifikovány jako příčiny rakoviny u laboratorních zvířat. Účinky lehkých PAHs na lidský organismus nejsou zpravidla tak závažné. U naftalenu, který rovněž patří do této skupiny, byla prokázána toxicita při opakovaném kontaktu s pokožkou, kdy dochází k jejímu zarudnutí. Dále se předpokládá, že dlouhodobá expozice PAHs zvyšuje riziko poškození buněk v důsledku genových mutací [27].

Vzhledem k nízkému tlaku par a vysoké hydrofobicitě mají PAHs s více než třemi aromatickými kruhy tendenci silně se adsorbovat na půdní částice. Akumulace v půdě je pak zdrojem další kontaminace, například podzemních vod a vegetace. Z kořenového systému rostlin mohou být PAHs dále transportovány do nadzemních částí [28]. Míra sorpce se řídí koncentrací PAHs v půdě, rozpustností ve vodě, fyzikálně chemickým stavem PAHs a typem půdy [29].

Toxicita PAHs pro vodní organismy je ovlivněna jejich metabolismem a fotooxidací. Obecně platí, že v přítomnosti UV záření je toxicita PAHs vyšší. Tyto látky vykazují střední až vysokou toxicitu vůči vodním organismům a ptákům. Na půdní organismy PAHs působí toxicky pouze v případech silně kontaminované půdy. I přes to mají vliv na jejich imunitní systém, zvyšují výskyt nádorových onemocnění a mohou ovlivňovat reprodukci a vývoj. Savci mohou být PAHs vystaveni několika způsoby, a to prostřednictvím kontaktu s kůží, vdechováním nebo požitím. Po vstupu do organismu spočívá mechanismus toxicity těchto látek především v narušení buněčných membrán a enzymových systémů, které jsou s membránami propojené. Mnoho PAHs vykazuje nejen toxické, ale i karcinogenní a mutagenní účinky. Díky své vysoké rozpustnosti v tucích se tyto látky snadno vstřebávají v trávicím traktu, odkud jsou

následně rychle distribuovány do celého organismu. Nejčastěji dochází k jejich akumulaci v tukové tkáni [29].

PAHs jsou v životním prostředí středně perzistentní a mají schopnost bioakumulace. Z tohoto důvodu se očekává, že koncentrace PAHs v organismech bude vyšší než v samotném prostředí, ve kterém žijí. Bioakumulace byla rovněž potvrzena u suchozemských bezobratlých živočichů [29].

2.3.2.2 Polychlorované bifenyly

Testy provedené na laboratorních zvířatech prokázaly, že se tyto látky vstřebávají rychleji trávicím traktem než kůží. U exponovaných zvířat bylo zaznamenáno poškození žaludku, plic a slinivky břišní. PCBs s vyšším počtem atomů chloru ve struktuře dále prokazatelně podporují vznik nádorů jater a plic [31].

PCBs se pevně váží na organickou hmotu v půdě, což snižuje jejich biologickou dostupnost pro rostliny a organismy, které se v půdě vyskytují. Přesto však vyšší koncentrace PCBs v půdě negativně ovlivňují rostliny. Dochází ke změnám v biosyntéze, narušení struktury rostlinných buněk, snížení stability membrán, a dokonce i k poškození rostlinné DNA. U rostlin vystavených zvýšeným koncentracím PCBs bylo dále pozorováno snížení fotosyntetické aktivity, omezený příjem vody a živin, inhibice růstu, hnědnutí kořenových špiček a v konečném stadiu i odumírání částí rostlin. Rostliny přijímají PCBs jak ze vzduchu, tak z půdy. Do kořenového systému se PCBs dostávají absorpčním procesem, jehož účinnost ovlivňuje především obsah extrahovatelných lipidů v kořenech. Před samotným transportem PCBs do kořenů však musí nejprve dojít k jejich prekoncentraci na povrchu kořenů [31].

U živočichů je vzhledem k vyšší rozpustnosti PCBs v živočišných tucích patrná tendence těchto látek ke kumulaci v celém potravním řetězci. Koncentrace PCBs v sedimentech bývá mnohonásobně vyšší než ve vodním sloupci, což se odráží i na zvýšeném obsahu těchto látek u bentických organismů. Z tohoto důvodu je koncentrace PCBs v bentických organismech výrazně vyšší než v planktonu, kterým se živí. U velkých dravých ryb a savců, kteří stojí na vrcholu potravního řetězce, dosahují koncentrace PCBs nejvyšších hodnot. V suchozemských ekosystémech se PCBs hromadí zejména v hmyzu a půdních organismech, kteří dále představují zdroj kontaminace pro vyšší živočichy, jako jsou savci a ptáci. U těchto organismů se PCBs ukládají především v tukové tkáni [31].

2.3.2.3 Těkavé látky

VOC představují rozsáhlou skupinu organických polutantů, mezi jejichž hlavní zástupce patří právě BTEX. Expozice těmito látkami je spojena s negativními účinky na játra, nervový systém, srdce a ledviny [40].

Sloučeniny skupiny BTEX představují významné toxické kontaminanty životního prostředí, které vykazují karcinogenní a mutagenní účinky na člověka. Jsou běžně přítomné ve všech složkách životního prostředí, tedy ve vodě, vzduchu i půdě [40].

Díky svým lipofilním vlastnostem BTEX usnadňují průnik do lidského organismu, kde mohou dále vyvolávat toxické účinky [55]. Kromě toho zvyšují účinek globálního oteplování tím, že pohlcují infračervené záření ze zemského povrchu a tím zvyšují jeho koncentraci v atmosféře. Významně se rovněž podílejí na vzniku troposférického ozonu [39].

2.4 Analýza vybraných organických látek ve vzorcích půdy

Analýza BTEX, PAHs a PCBs ve vzorcích půdy je oblastí aktivního výzkumu, který využívá řadu extrakčních a instrumentálních technik ke kvantifikaci těchto sloučenin a k pochopení jejich osudu v životním prostředí a biologické dostupnosti. Několik studií se zaměřilo na metodické výzvy a inovace spojené s extrakcí a separací těchto rozmanitých organických polutantů z komplexních půdních matic [56–59].

2.4.1 Polychlorované bifenylly

Na extrakci PCBs z půdních vzorků se využívá velké množství metod. Mezi nejběžnější spadá Soxhletova extrakce, zrychlená extrakce rozpouštědlem a extrakce ultrazvukem nebo superkritická fluidní extrakce [31].

2.4.1.1 Zrychlená extrakce rozpouštědlem

ASE (Accelerated Solvent Extraction) představuje jednu z rozšířenějších moderních technik používaných pro extrakci pevných matric a byla poprvé představena v roce 1995. Princip této metody spočívá v umístění vzorku do extrakční nerezové ocelové patrony, která je následně zahřívána na teplotu v rozmezí 50–200 °C. Do extrakční cely je pod tlakem přiváděno organické rozpouštědlo nebo jejich směs, obvykle podobná těm, které se používají při Soxhletově extrakci. Díky vysokému tlaku se rozpouštědla udržují v kapalně fázi i při zvýšených teplotách, což zajišťuje efektivní uvolňování cílových analytů z pevné matrice [60].

Ve studii, kde byla použita směs aceton:hexan v poměru 1:1, provozní podmínky byly nastaveny na tlak 14 MPa a teplotu 100 °C. Po dokončení extrakce byl kapalný extrakt převeden do sběrné nádoby, přičemž zbylý pevný vzorek je propláchnut inertním plynem za účelem maximalizace výtěžnosti extraktu [60].

V porovnání se Soxhletovou extrakcí vykazuje metoda ASE srovnatelnou účinnost, přičemž její hlavní výhodou je výrazně kratší doba trvání analýzy. Zatímco Soxhletova extrakce může trvat i dva dny, ASE dosahuje požadovaných výsledků během několika desítek minut [60].

2.4.1.2 Soxhletova extrakce

Soxhletova extrakce se běžně využívá pro vzorky jako je půda, sediment a živočišné tkáně. Umožňuje extrakci velkého množství vzorku. K extrakci byla v minulosti použita řada rozpouštědel jako dichlormethan a směsi dichlormethanu s acetonem nebo hexanem či směs acetonu a hexanu. Použití pouze nepolárních rozpouštědel není doporučeno. Nevýhodou této metody je zejména čas extrakce, který se pohybuje od 24 do 48 hodin. Další nevýhodou je množství potřebného rozpouštědla, jenž může dosahovat až 500 ml, a jeho následné odpaření [31].

2.4.1.3 Superkritická fluidní extrakce

Superkritická fluidní extrakce se používá pro extrakci PCBs z pevných matric. Je zde nutná optimalizace tlaku, teploty a průtoku. Výhodou je použití superkritických tekutin, které mají nízkou viskozitu, nízkou toxicitu, nízkou hořlavost a vysoký difúzní koeficient. Tyto vlastnosti jsou mnohonásobně lepší než u organických rozpouštědel, které se při dalších typech extrakcí využívají. Mezi superkritické tekutiny, které se využívají při tomto typu extrakce, patří oxid uhličitý, amoniak, voda a oxid dusný. Tato technika je zejména zajímavá díky nízké spotřebě vzorku a malého objemu rozpouštědel. Omezením u této metody je špatná opakovatelnost, takže jednotlivé metody jsou vyvinuté jen pro danou matici a je nutná optimalizace při použití matrice s jinou koncentrací lipidů a tuků [31].

2.4.2 Těkavé látky

Vzhledem k těkavé povaze BTEX a schopnosti vázat se na organické složky půdy je klíčové zvolit vhodnou analytickou metodu, která zajistí přesnou a reprodukovatelnou detekci i při nízkých koncentracích [55].

Mezi nejčastěji používané metody pro stanovení BTEX v půdních vzorcích patří Headspace analýza, která umožňuje efektivní extrakci těkavých složek bez nutnosti použití organických rozpouštědel [61]. Další možností je využití mikroextrakce na pevné fázi (SPME) ve spojení se zařízením NTD, které umožňuje prekoncentraci těkavých a polotěkavých látek při šetrných podmínkách a bez výrazného ovlivnění složením matrice [62]. V neposlední řadě se k extrakci

BTEX z půdy využívá také metoda ultrazvukové extrakce do organického rozpouštědla, jejíž účinnost závisí na kombinaci ultrazvukového působení, vhodného rozpouštědla a optimalizovaného extrakčního času, přičemž výsledky této metody lze srovnávat se superkritickou fluidní extrakcí [63].

2.4.2.1 Analýza rovnovážné plynné fáze

Analýza rovnovážné plynné fáze (headspace) metoda patří mezi preferované analytické techniky pro stanovení těkavých organických látek (VOCs) v půdních matricích, zejména ve spojení s plynovou chromatografií. Princip této metody spočívá v umístění vzorku do hermeticky uzavřené vialky, kde následně dochází k procesu ekvibrace, jehož cílem je dosažení rovnováhy mezi kapalnou, případně pevnou, a plynnou fází. Použití headspace analýzy přináší několik významných výhod. Metoda je ekonomicky nenáročná, nevyžaduje složité přístrojové vybavení a eliminuje potřebu organických rozpouštědel. Navíc umožňuje minimalizaci interferencí způsobených komplexní půdní matricí. Účinnost extrakčního procesu však může být ovlivněna řadou experimentálních parametrů, mezi které patří extrakční teplota, iontová síla ve vzorkovém roztoku, míra agitace vzorku, doba potřebná k dosažení fázové rovnováhy mezi vzorkem a plynnou fází a také poměr objemů kapalně či pevně a plynné fáze v analyzační vialce. Z tohoto důvodu je nezbytné tyto parametry optimalizovat s ohledem na konkrétní analytickou úlohu. Dalším významným faktorem, který může ovlivnit výtěžnost a přesnost analýzy, je typ půdy. Ten zásadně ovlivňuje sorpční a desorpční kinetiku těkavých organických sloučenin, čímž se podílí na variabilitě výsledků [61].

2.4.2.2 Mikroextrakce na pevné fázi

Mikroextrakce na pevné fázi (SPME) ve spojení NTD (Needle-Trap Device) představuje ekologicky šetrnou metodu extrakce pevných vzorků, která eliminuje potřebu použití organických rozpouštědel. Tato kombinace technik se ukazuje jako zvláště vhodná pro prekoncentraci těkavých organických látek a je běžně aplikována ve spojení s technikou Headspace. Zařízení NTD je tvořeno kovovou jehlou, do vnitřní části jehly je mechanicky stlačen sorpční materiál. Vzorek v plynné nebo kapalně fázi je následně přiváděn skrze sorbent pomocí podtlaku či přetlaku, čímž dochází k adsorpci cílových analytů na sorpční médium. Následná desorpce analytů probíhá v injektoru plynového chromatografu za použití tepelné desorpce. Polyanilin, jakožto jeden z nejrozšířenějších vodivých polymerů v aplikacích pro mikroextrakce, nachází uplatnění v mikroextrakčních postupech, přičemž jeho aplikace na křemíková nanovlákná dále zvyšuje účinnost sorpce. Za klíčový přínos této vyvinuté metodiky lze považovat schopnost přímé analýzy pevných matric v relativně krátkém čase a za mírných teplotních podmínek, bez výrazného ovlivnění výsledků složením matrice. Jedná se o rychlou, účinnou metodu pro jednostupňový odběr a kvantitativní analýzu těkavých a polotěkavých látek v komplexních pevných vzorcích. Navzdory uvedeným výhodám je však tradiční NTD technologie zatížena určitými omezeními. Mezi nejvýznamnější patří absence plné automatizace, na rozdíl od techniky SPME s vláknem. Dalším limitem je časově náročný a málo reprodukovatelný proces plnění sorbentu do jehly s úzkým vnitřním průměrem [62].

2.4.2.3 Extrakce ultrazvukem

Dalším přístupem k analýze BTEX sloučenin v půdních vzorcích je jejich extrakce do organického rozpouštědla. V této metodě je jako rozpouštědlo použit dichlormethan, přičemž pro zefektivnění procesu extrakce je využito působení ultrazvukové lázně. K extrakci je použit 1,0 gram půdy a 10 mililitrů dichlormethanu. Směs vzorku a rozpouštědla je umístěna do šroubovatelné lahvičky s těsným uzávěrem a následně vystavena působení ultrazvuku po stanovenou dobu [63]. V literatuře je například popsána ultrazvuková extrakce prováděná po dobu 18 hodin. Pro odstranění vlhkosti z půdního vzorku se k směsi přidává také 1 gram bezvodého síranu sodného. Po ukončení extrakce se vzorek nechá přibližně 90 minut

sedimentovat, načež je odebrána organická fáze, která je dále analyzována pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Tato metoda však vykazuje nízkou výtěžnost zejména u benzenu. Ve srovnání se superkritickou fluidní extrakcí (SFE) byly výtěžnosti benzenu přibližně dva až třikrát nižší. V rámci srovnávací studie byla při SFE použita extrakční kapalina ve formě superkritického oxidu uhličitého. Naopak výtěžnosti xylenů byly u obou metod srovnatelné. Obecně lze na základě studie konstatovat, že ultrazvuková extrakce za uvedených podmínek poskytuje srovnatelné výsledky jako superkritická fluidní extrakce prováděná při mírnějších extrakčních podmínkách a dobou extrakce do jedné hodiny [63].

2.4.3 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Existuje celá řada metod pro extrakci PAHs z půdních vzorků, které se liší jak principem provedení, tak použitými extrakčními činidly. Byly vybrány tři reprezentativní postupy, které jsou podrobně popsány níže. Jedná se o extrakci pomocí ultrazvukové lázně, extrakci za zvýšeného tlaku a teploty a klasickou Soxhletovu extrakci. Tyto metody byly zvoleny pro jejich rozdílné přístupy k izolaci cílových látek a pro možnost porovnání jejich účinnosti a vhodnosti pro analýzu půdních matric [64–66].

2.4.3.1 Extrakce ultrazvukem

Jednou z často používaných metod pro izolaci PAHs z půdy je extrakce pomocí ultrazvuku. V citované studii bylo 10 g půdního vzorku smícháno s 50 ml toluenu a přeneseno do uzavíratelné nádoby, kde proběhla dvojnásobná extrakce v ultrazvukové lázni. Extrakce byla prováděna při frekvenci 20 kHz po dobu 15 minut ve vodní lázni s teplotou 10–15 °C [65].

Po extrakci byl roztok zahuštěn na objem 0,5 až 1 ml pomocí vakuové odparky. Následně proběhlo přečištění vzorku za použití silikagelové kolony. Eluát byl poté opět zahuštěn a jako rozpouštědlo byl použit acetonitril. Takto připravené vzorky byly analyzovány pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s UV detektorem [65].

Ve zmíněné studii bylo stanovováno celkem 13 PAHs, přičemž průměrná výtěžnost metody dosahovala přibližně 97 % [65].

2.4.3.2 Extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty (PSE)

Další využívanou metodou je extrakce za zvýšeného tlaku a teploty. Při tomto postupu byly ocelové extrakční patrony nejprve naplněny 4 g oxidu křemičitého, na který byla navrstvena tenká vrstva bezvodého síranu sodného. Poté byly přidány 3 g půdního vzorku, následované další vrstvou bezvodého síranu sodného. Do horní části půdní vrstvy byl přidán interní standard [66].

Stejně jako u ultrazvukové extrakce byla i zde provedena dvojnásobná extrakce. Jako extrakční činidlo byla použita směs hexanu a dichlormethanu v poměru 9:1. Extrakce probíhala po dobu 10 minut při teplotě 120 °C a tlaku 12 MPa [66].

Po ukončení extrakce bylo rozpouštědlo odpařeno a zbytek vzorku byl rozpuštěn v 1 ml toluenu. Následná analýza byla provedena pomocí GC/MS [66].

2.4.3.3 Soxhletova extrakce

V neposlední řadě je možné využít také Soxhletovu extrakci. Gram půdního vzorku byl vložen do celulózové patrony, do které byl následně aplikován interní standard. Extrakce probíhala po dobu 36 hodin ve směsi extrakčního činidla tvořené acetonem a cyklohexanem v poměru 1:1, v celkovém objemu 160 ml [64].

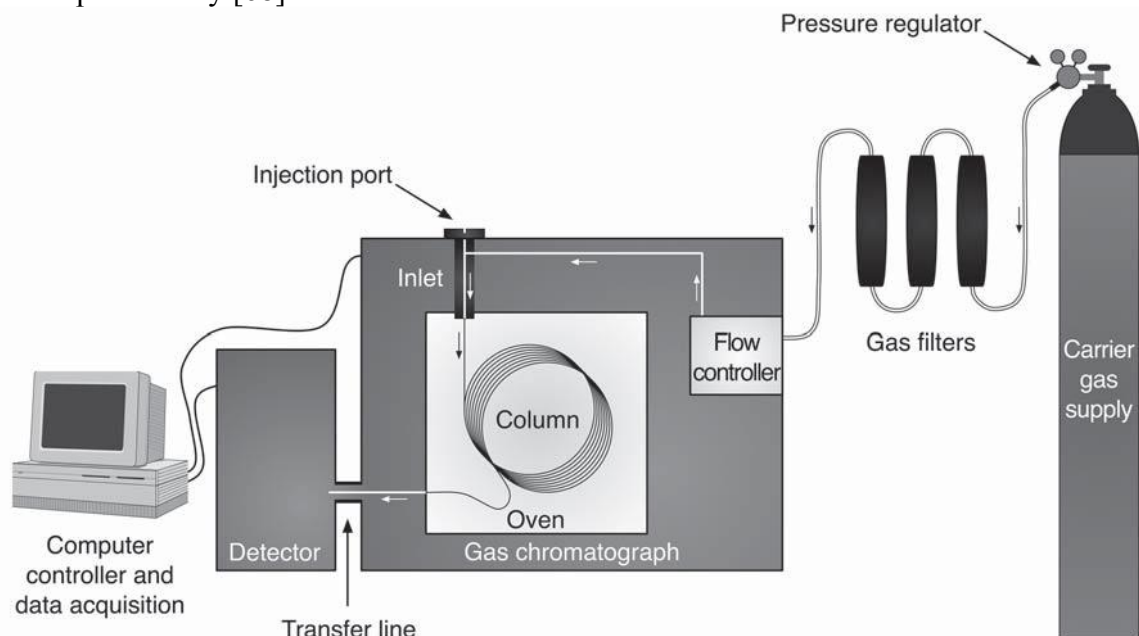
Celá Soxhletova aparatura byla zakryta hliníkovou fólií, aby se zamezilo pronikání denního světla, které může u PAHs způsobovat fotodegradaci. Po ukončení extrakce bylo extrakční činidlo přefiltrováno a následně odpařeno ve vakuové rotační odparce při teplotě 40 °C. Výsledný extrakt byl poté přečištěn pomocí silikagelové kazety [64].

Přečištěný roztok byl analyzován pomocí GC/MS. Soxhletova extrakce poskytuje velmi dobrou výtěžnost, je však nezbytné metodu optimalizovat s ohledem na konkrétní typ matrice. Optimalizace se obvykle provádí úpravou délky extrakce a volbou vhodného extrakčního činidla. Při nastavení výše uvedených parametrů se výtěžnost u certifikovaného materiálu pohybovala v rámci směrodatné odchylky udané pro daný referenční vzorek [64].

2.5 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je metoda, která využívá rovnovážné rozdělení analytu mezi stacionární a mobilní fází na základě adsorpce a rozpouštění. Pohyb mobilní fáze je zajištěn tlakovým spádem, zatímco stacionární fáze je umístěna uvnitř kolony. Jako mobilní fáze se zde využívá plyn a odtud tato metoda nese název plynová chromatografie [67].

Mobilní fáze se nazývá nosný plyn. Vzorek je nastříknut do nosného plynu a ten jej přenáší na kolonu. Pro transport vzorku je nutné, aby se přeměnil na plyn. Následná separace v koloně probíhá díky různé schopnosti jednotlivých analytů interagovat se stacionární fází. Po separaci složky z kolony putují do detektoru. V detektoru se analyty detekují a dle jejich retenčního času a výšky nebo plochy píku se identifikují a kvantifikují. Tato metoda může separovat plynné, kapalné i pevné látky [68].



Obrázek 9: Schéma chromatografu převzato z [69]

2.5.1 Instrumentace

Jako nosný plyn se používá helium, vodík, dusík, nebo argon. Tyto plyny by měly na vzorek působit inertně a měly by sloužit pouze pro podporu transportu kolonou. Na samotné separaci se nepodílí. Při jeho výběru se zohledňuje bezpečnost práce s tímto plynem a cena. Hlavní nevýhodou vodíku je jeho hořlavost a explozivní charakter [68].

Dávkovací zařízení umožňuje rychlé dávkování do kolony a dobrou reprodukovatelnost. Mikrostríkačka nabere vzorek následně propíchne pryžové septum a nastříkne vzorek do nástřikového bloku [68].

U nástřiku na kapilární kolony lze použít tři metody: nástřik přímo na kolonu, nástřik s děličem toku nosného plynu a bezděličový. Při nástřiku s děličem se na kolonu dostává jen část vzorku a zbytek je odfouknut do odpadu. Bezděličový nástřik je vhodný pro stopovou analýzu, neboť veškerý objem vzorku jde na kolonu. Zde je dobré mít nastavenou počáteční teplotu termostatu kolony 20-25 °C pod bodem varu rozpouštědla, tak se vzorek zkoncentruje na začátku kolony. Při zvýšení teploty se jednotlivé analyty začnou z kolony uvolňovat [70].

Kolona je umístěna v termostatu pro kontrolu teploty, která je pro separaci klíčová. Při izotermické separaci je teplota konstantní. Toto nastavení však může být způsobovat problémy u vzorků s analyty o různých teplotách varu. U takových vzorků je proto nutné použít programovanou teplotu [71].

Nosný plyn pak rozdělené analyty unáší v koloně až do detektoru. Ten převádí výsledky z rozdělení na koloně do zpracovatelné formy. U výběru detektoru se dbá zejména na meze detekce a lineární dynamický rozsah [70].

2.5.1.1 Kolona

Chromatografické kolony jsou místem, kde se nachází stacionární fáze. Konstrukce kolony ovlivňuje množství vzorku, které je možno do přístroje nastříknout, účinnost separace jednotlivých analytů a dobu potřebnou k separaci. Používají se dva typy kolon: náplňové a kapilární kolony [71].

Náplňové kolony jsou trubice ze skla, nerezové oceli, mědi nebo hliníku. Délku mají nejčastěji 2-6 m a vnitřní průměr 2-4 mm. Kolona je naplněna pevným nosičem – částicemi o průměru od 37 μm do 354 μm . Nejpoužívanějším nosičem je rozsivková zemina, tvořená křemičitými skelety rozsivek. Tyto částice jsou poměrně porézní, což zajišťuje dostatečný kontakt mezi mobilní a stacionární fází [71].

Kapilární kolony jsou vyrobeny z oxidu křemičitého a obaleny jsou ochranným polymerem (nejčastěji polyimidem). Kolony mohou být až 100 m dlouhé. Kapilární kolony se pak dělí do dvou základních skupin. První skupinou jsou kolony, které obsahují tenkou vrstvu stacionární fáze nanesenou na vnitřní stěně kolony. Druhou skupinou jsou kolony, kde je vnitřní straně kolony pevný nosič a ten je potažen tenkou kapalnou vrstvou stacionární fáze tento typ se však už delší dobu nepoužívá. Kapilární kolony poskytují zlepšení v separační účinnosti. Je zde omezení délky kvůli potřebnému tlaku pro pohyb mobilní fáze. Jejich velkým mínusem je nutnost nastříknout pouze malé množství vzorku [71].

2.5.1.2 Stacionární fáze

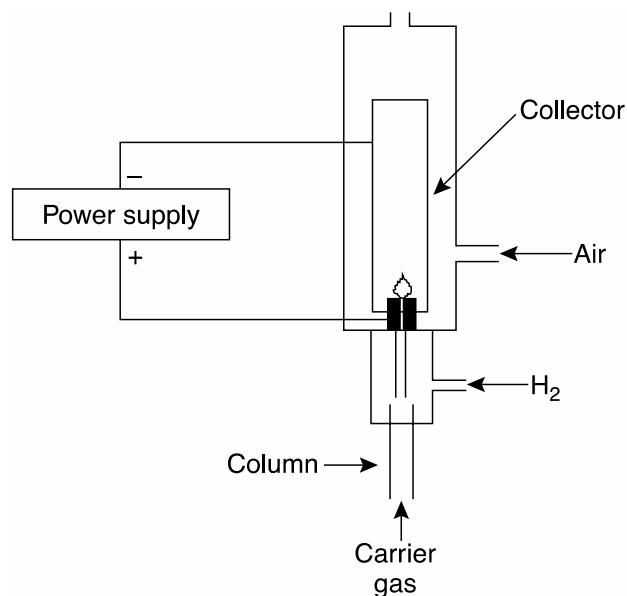
Hlavní kritéria stacionární fáze jsou chemická inertnost, tepelná stabilita, malá těkavost a vhodná polarita pro separovatelné složky. Krvácení kolony, kdy se z kolony část stacionární fáze dostává do detektoru, je u chromatografických kolon běžné. Pokud je ale kolona zahřívána nad její maximální limity tak se její životnost výrazně zkracuje [71].

Důležitá je i tloušťka vrstvy stacionární fáze, u kapilárních kolon se tato hodnota nejběžněji pohybuje okolo 0,25 μm . Pro plyny a těkavější analyty se využívají kolony s větší tloušťkou stacionární fáze, jelikož mají větší schopnost tyto látky zadržet [71]. Naopak pro vysokovroucí látky se využívají kolony s tenčí vrstvou stacionární fáze, až 0,1 μm [72].

2.6 Plamenový ionizační detektor

Eluát vycházející z kolony je zaveden do plamene vodík/vzduch. V plameni dochází ke spálení organických látek a k vzniku iontů. Ty umožňují průchod proudu mezi elektrodami [70]. Pokud se na dvě elektrody v těsném sousedství plamene vloží napětí přibližně 300 V, vznikne malý proud o velikosti 10^{-9} - 10^{-12} A. Po zesílení tento proud poskytuje cenný analytický signál. Schéma detektoru je znázorněno na Obrázku 5.

Většina atomů uhlíku, kromě karbonylů a karboxylů, tento signál vytváří. A naopak většina anorganických sloučenin a plynů, jako voda a oxid uhličitý, nelze pomocí tohoto detektoru detekovat [71].



Obrázek 10: Schéma plamenově ionizačního detektoru. Upraveno a převzato z [71]

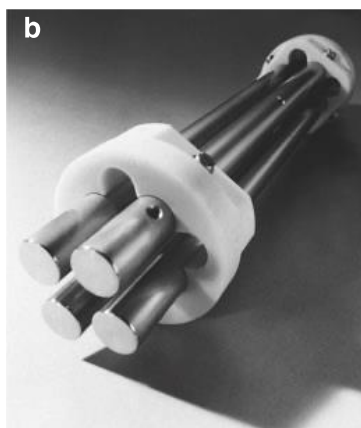
2.7 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je metoda, která separuje ionty v plynné fázi. Ionty jsou produkovány v iontovém zdroji. V některých aplikacích iontový zdroj napomáhá k přenosu iontů z kapalného nebo pevného vzorku do fáze plynné. Ionty v plynné fázi jsou následně transportovány do hmotnostního analyzátoru. Tento analyzátor pak separuje ionty v prostoru nebo v čase dle poměru hmotnosti ku náboji (m/z). Oddělené ionty jsou následně detekovány detektorem. Vzniklé elektrické signály z detektoru se převádí k vytvoření hmotnostního spektra. Hmotností spektra poskytují informace o počtu iontů při různých hodnotách m/z . Detekované ionty mohou odpovídat původním molekulám (molekulární ionty), jejich fragmentům (fragmentové ionty) nebo jiným iontům vzniklým při procesu ionizace [73]. Další důležitou součástí hmotnostního spektrometru je zařízení na generování a udržení vakua. Hmotnostní spektrometry pracují za vysokého vakua. V těchto podmínkách jsou minimalizovány kolize s plyny normálně se vyskytujícími v atmosféře. Taktéž se předchází k odklonění iontů z jejich trajektorie [74].

Hmotnostní spektrometr ve spojení s elektronovou ionizací umožňuje identifikaci molekul na základě hmotnostních spekter. Plní tak roli kvalitativní analytické techniky s vysokou selektivitou [73].

2.7.1 Kvadrupól

Jedním ze základních typů analyzátorů v hmotnostní spektrometrii je kvadrupól. Skládá se ze čtyř paralelních tyčí, které jsou zároveň i elektrodami, viz Obrázek 6. Vždy dvě protilehlé tyče jsou elektricky propojeny. Na tyče se vkládá kombinované stejnosměrné a střídavé napětí. Tímto způsobem se vytvoří elektrické pole, které pak stabilizuje nebo destabilizuje trajektorii iontů. Tímto způsobem se propouští zejména ionty se zvoleným poměrem m/z . Kvadrupóly najdeme nejčastěji ve spojení s kapalinovými a plynovými chromatografy. Zde poskytují dobrý kompromis mezi mezemi detekce, rozlišením a rychlostí analýzy [74].



Obrázek 11: Kvadrupól. Převzato z [74]

2.7.1.1 Trojitý kvadrupól

Jedná se o typ tandemového zapojení kvadrupólu. V praxi jsou to tři kvadrupóly zapojené za sebou. Toto zapojení zvládá analýzu fragmentačních produktů, a tak zvyšuje selektivitu a snižuje meze detekce analýzy. První část je běžný kvadrupól, kde dochází k filtraci a propouští jen ionty s určitým m/z do další části přístroje. Druhý kvadrupól slouží jako kolizní cela, zde se vybrané ionty srážejí s kolizním plynem, používá se dusík nebo argon. Dochází zde k fragmentaci iontů prostřednictvím procesu kolizně indukované disociace. Třetí kvadrupól slouží k analýze vzniklých fragmentů. Může buď propouštět jen stanovené fragmenty nebo měřit celé spektrum fragmentů pro strukturní analýzu [74].

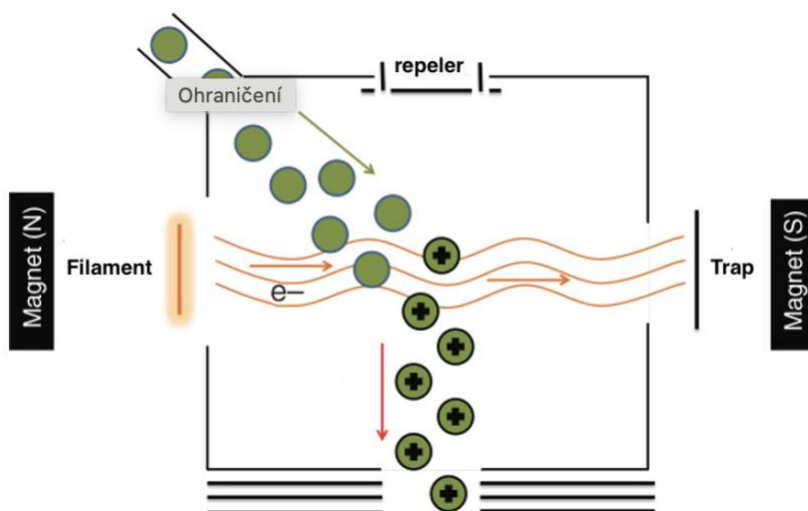
2.7.2 Elektronová ionizace

Jedná se o jednu z nejstarších a nejběžněji používaných metod ionizace v hmotnostní spektrometrii. Je vhodná pro těkavé a stabilní látky a nejčastěji je spojována s plynovou chromatografií [74].

Proces probíhá ve vakuu. Zde molekuly analyzovaných sloučenin v plynném stavu interagují s elektronovým svazkem o vysoké energii okolo sedmdesáti elektronvoltů. Při interakci dochází k vyražení elektronu z molekuly vzorku což vede k tvorbě kladně nabitého molekulárního iontu [74].

Elektrony jsou emitovány z rozžhaveného rheniového nebo wolframového vlákna a urychleny na 70 eV elektrickým polem mezi vláknem a protilehlou elektrodou – trapem. Díky vysoké energii elektronů dochází jak k ionizaci molekuly, tak k její fragmentaci. Tento proces pak vede k bohatým hmotnostním spektrům [74].

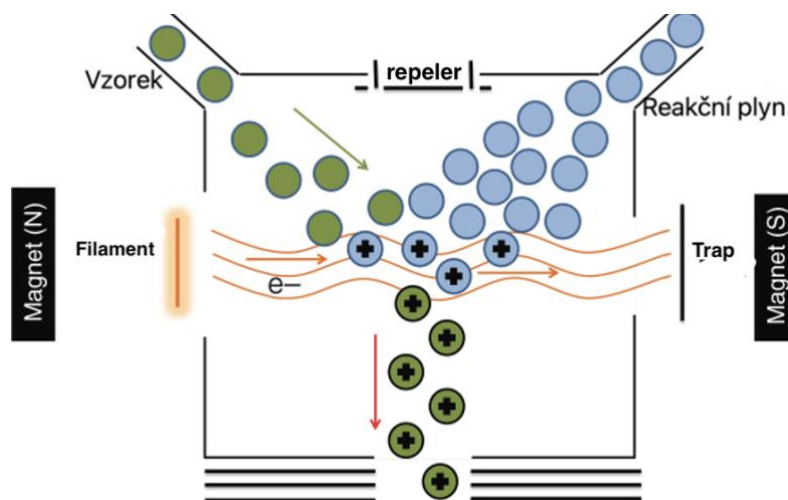
Díky velkému množství fragmentů je možné provádět i strukturní analýzu měřených molekul. Díky použití standardní energie sedmdesát elektronvoltů je zajištěna reprodukovatelnost a spektra se tak mohou srovnávat mezi laboratořemi po celém světě. Proto byly vytvořeny i knihovny hmotnostních spekter a kvalitativní analýza je tak mnohem jednodušší [74].



Obrázek 12: Schéma elektronové ionizace. Převzato a upraveno z [72]

2.7.3 Chemická ionizace

Chemická ionizace je měkčí metoda než elektronová ionizace. Využívá se reakční plyn, který se ionizuje elektronovým svazkem. Následně reagují ionty reakčního plynu s neutrálními molekulami reakčního plynu za vzniku reaktivních specií. Ty následně reagují s molekulami analytu prostřednictvím ion-molekulárních reakcí, kdy v pozitivním modu dochází k přenosu protonu nebo reaktivních fragmentů reakčního plynu, v negativním modu pak k abstrakci protonu z molekul analyzované látky. Tímto se minimalizuje fragmentace, ale zvyšuje se pravděpodobnost výskytu kvazimolekulárního iontu [74].



Obrázek 13: Schéma chemické ionizace. Převzato a upraveno z [72]

2.7.4 Detektor

Detektor slouží k získávání informací o intenzitě iontového signálu po průchodu hmotnostním analyzátozem. Iontový svazek je v detektoru konvertován na elektrický signál, který je následně zpracován a vizualizován prostřednictvím softwarového rozhraní počítače. Vzhledem k tomu, že intenzita tohoto signálu bývá často natolik nízká, že jej nelze spolehlivě detekovat, je nezbytné provést jeho zesílení [72].

Pro tento účel se běžně využívá elektronový násobič, jehož princip je založen na jevu sekundární emise elektronů. Ionty dopadají na povrch dynody, kde dochází k uvolnění sekundárních elektronů. Elektrony jsou nejprve urychleny a následně směřují na další dynody,

kde dochází k opakované sekundární emisi; při každém dopadu je emitováno více sekundárních elektronů, než kolik jich na dynodu dopadlo. Tento proces se opakuje ve formě kaskády, čímž dochází k postupnému zesilování elektronového proudu, který nakonec doputuje až k anodě, kde je signál finálně zesílen a předán k dalšímu zpracování [72].

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Použité přístrojové vybavení, chemikálie

3.1.1 Vybavení

3.1.1.1 Software

- TASQ-TQ Batch Processing
- TASQ Client
- MSWS (Bruker)
- Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS) Software
- Microsoft Office Excel 365 MSO
- Microsoft Office Word 365 MSO
- GraphPad Prism verze 9.1.2 pro MacOS (GraphPad Software, San Diego, California USA).

3.1.1.2 Přístroje

- Multiwave 3000, Microwave reaction system (Anton Paar)
- Rotační vakuová odparka Rotavapor, R-205 (Büchi)
- Regulátor vakua, V-800 (Büchi)
- Analytické váhy, AS 220.R2 PLUS, RADWAG®
- Plynový chromatograf: SCION 436-GC (Bruker)
- Hmotnostní spektrometr: EVOQ TQ (Bruker)
- TRACE™ 1610 Mainframe Gas Chromatograph
- TriPlus™ RSH SMART Autosampler
- Přístroj na přípravu Mili-Q vody Millipore QGARD, Academic
- Ultrazvuková lázeň Kraintex 5
- Horkovzdušná sušárna, Memmert

3.1.2 Chemikálie a vybavení

- Isooktan pro plynovou chromatografii, SupraSolv®, o čistotě $\geq 99,8$ %, Darmstadt, Germany
- n-Hexane pro stopovou organickou analýzu, UniSolv®, o čistotě ≥ 99 %, Darmstadt, Germany
- Aceton pro HPLC, HiPerSolv CHROMANORM, o čistotě $\geq 99,8$ %, France
- Mili-Q voda
- Dichloromethan pro HPLC, HiPerSolv CHROMANORM, o čistotě $\geq 99,8$ %, France
- Methanol – LC-MS, Chromasolv®, o čistotě $\geq 99,9$ %, VWR, USA
- Síran sodný bezvodý o čistotě 99 %, ONEX Praha (ČR)
- Stříkačkové filtry CHS FilterPure, 13 mm, 0,22 μm , PTFE hydrofobní (CHROMSERVIS)

3.1.3 Standardy

- Deuterated PAH standard, 5 látek, 2000 $\mu\text{g/ml}$ v dichlormethanu, 011317

Standard obsahuje: Acenaften-d10, Chrysen-d12, Naftalen-D8, Perylen-d12, Fenanthren-d10

- PAH-MIX 16 (EPA 550, EPA610), Neochema, 100 µg/ml v cyklohexanu

Standard obsahuje: Acenaften, Benzo(a)pyren, Anthracen, Benzo[a]anthracen, Acenaftylen, Benzo(b)fluoranthén, Benzo(ghi)perylene, Benzo(k)fluoranthén, Fluoranthén, Dibenzo(ah)anthracen, Fluoren, Chrysen, Naftalen, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Fenanthren, Pyren

- Hexadecane Extraction Volatiles – BTEX, 2000 µg/ml v metanolu, Absolute standards inc.

Standard obsahuje: Benzen, Toluen, Ethylbenzen, Ortho-xylene, Meta-xylene, Para-xylene

- 2 – Fluorotoluen, čistota ≥99 %, Aldrich®

3.1.4 Plyny

- Vodík 4.0, SIAD
- Dusík 5.0, SIAD
- Vzduch 5.0, SIAD
- Helium 6.0, SIAD
- Argon 5.0, SIAD

3.2 Charakterizace vzorků

Půdní vzorky byly odebírány na území vojenského prostoru. Vzorky byly odebrány z horní vrstvy půdního profilu.

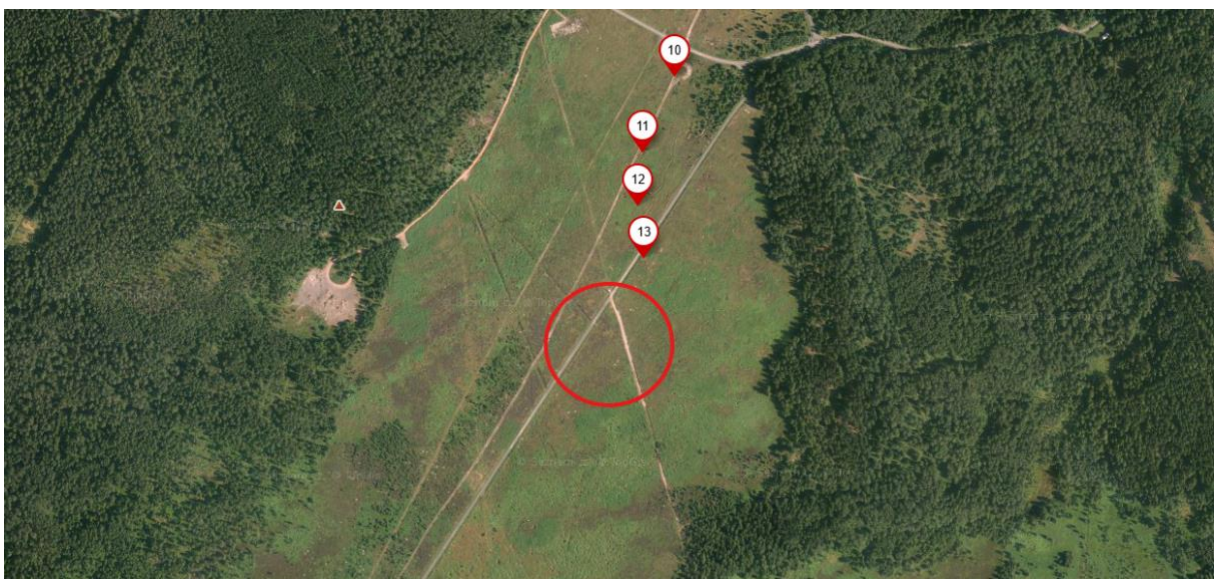
Celkem bylo odebráno pět skupin vzorků. První skupinou byly vzorky z nedalekého lesa, jenž slouží jako referenční. Druhou skupinou byly vzorky z oblasti, kde se nacházely minomety, ze kterých byla prováděna střelba (Na Obrázku 14 je toto místo vyznačeno bílou tečkou).

Třetí skupinou byly vzorky, které odpovídaly trajektorii střelby z minometů. Viz Obrázek 14, na kterém je znázorněna trajektorie střelby v krajině a její délka.

Čtvrtou skupinou byly vzorky místa dopadu minometné miny, kde vznikl kráter. Místo vzniku kráteru je znázorněno na Obrázku 15 velkým červeným kruhem. Poslední skupina vzorků byla odebrána před střelbou v místech pravděpodobného vzniku kráterů, viz Obrázek 15.



Obrázek 14: Trajektorie střely z minometu. Oblast, kde byly odebrány vzorky



Obrázek 15: ve vyznačeném kruhu byly odebrány vzorky ze tří vzniklých kráterů

Na Obrázku 16 jsou vyznačena přesná místa odběrů ze vzniklého kráteru. Celkem byly vzorky odebrány ze tří vzniklých kráterů. Jedná se o fotografii zhotovenou přímo na místě odběru.



Obrázek 16: Fotografie ze vzorkování: vzniklý kráter a vybuchlá munice

3.3 Vysvětlení označení vzorků

Bylo analyzováno značné množství vzorků, a proto byla vytvořena Tabulka 1 pro lepší orientaci v označení vzorků. Na dalších stranách této práce budou grafy obsahovat pouze zkratky z příložené tabulky.

Tabulka 1: Označení jednotlivých vzorků

Místo odběru	Označení
První kráter vzniklý výbuchem minometnou minou	KRAT11-19
Druhý kráter vzniklý výbuchem minometnou minou	KRAT21-27
Třetí kráter vzniklý výbuchem minometnou minou	KRAT31-34
Místo dopadu minometné miny před výbuchem	B1-13
Trajektorie střelby	BOD1-9
Místo, kde se nacházely minomety	MIN1-6
Referenční vzorek z přilehlého lesa	LESO1,02

3.4 Těkavé látky

Při měření skupiny BTEX byl použit GC/FID, u kterého bylo potřeba vytvořit metodu pro kapalné vzorky a stanovení za pomoci Headspace autosampleru. Jednalo se o plynový chromatograf TRACE™ 1610 Mainframe Gas Chromatograph s křemennou kapilární kolonou ZB-624 o délce 60 metrů, vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou stacionární fáze 1,8 µm.

3.4.1 Optimalizace metody

V úvodní fázi experimentu byla provedena optimalizace teplotního programu a identifikace jednotlivých analytů. Pro účely identifikace byly nejprve analyzovány standardní roztoky obsahující vždy pouze jeden analyt, konkrétně benzen, toluen, fluorotoluen a xylen. Tyto standardy byly ředěny hexanem.

Na základě zaznamenaných retenčních časů jednotlivých analytů byl následně analyzován směsný standard obsahující benzen, toluen, ethylbenzen a jednotlivé izomery xylenu. Porovnáním retenčních časů s dříve získanými údaji bylo možné jednoznačně identifikovat čtyři ze šesti přítomných analytů. Zbývající tři analyty byly identifikovány na základě chromatografických údajů publikovaných v [75].

V další fázi byla provedena optimalizace teplotního programu s cílem dosáhnout co nejlepší separace jednotlivých píků a současně minimalizovat celkovou dobu analýzy. Optimalizovaný teplotní program je uveden v Tabulce 2. Přestože byla optimalizace do značné míry úspěšná, nepodařilo se zcela separovat izomery xylenu, konkrétně meta- a para-xylenu. Z tohoto důvodu byly tyto dvě sloučeniny kvantifikovány souhrnně.

Tabulka 2: Teplotní program

Teplota [°C]	Teplotní gradient [°C/min]	Konstantní teplota [min]
40		1
80	10	0
125	5	0
130	1	0
150	10	0

Další nastavení přístroje je zaznamenáno v Tabulkách 3,4 a 5.

Tabulka 3: Nastavení FID

Teplota detektoru [°C]	300
Průtok vzduchu [ml/min]	350
Průtok make-up plynu (dusík) [ml/min]	40
Průtok vodíku [ml/min]	35

Tabulka 4: Nastavení nástříku

Teplota Injektoru [°C]	250
Mód	děličový (1:10)
průtok kolonou [ml/min]	2,2

Tabulka 5: Retenční časy pro jednotlivé analyty

Analyt	Retenční čas [min]
Benzen	8,218
Toluen	11,115
Fluorotoluen	11,517
Ethylbenzen	14,053
Xylen- meta + para	14,303
Xylen-ortho	15,272

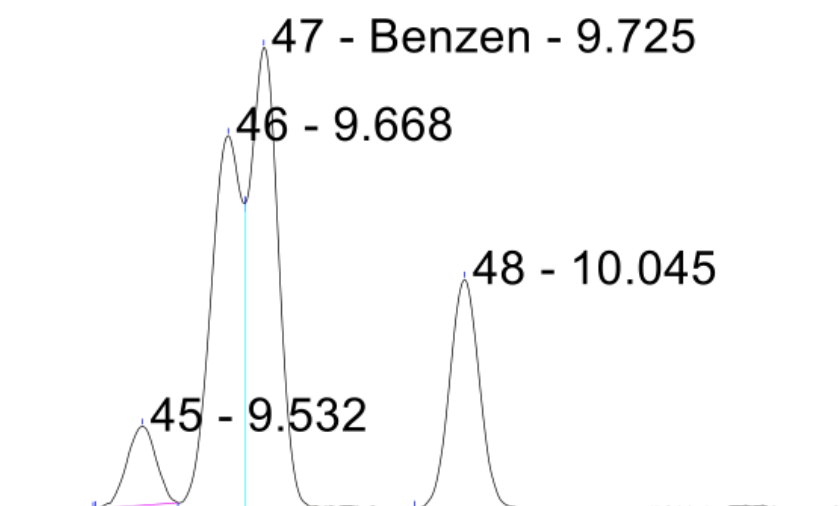
3.4.1.1 Extrakce ultrazvukem

Postup metody byl převzat z [76]. Do uzavíratelné skleněné vialky bylo naváženo 10 gramů vzorku půdy a stejné množství bezvodého síranu sodného. Přídavek síranu sodného sloužil k odstranění vlhkosti ze vzorku.

Následně bylo přidáno 20 ml dichlormethanu jako extrakčního činidla. Vialka byla uzavřena a po dobu 20 minut podrobena ultrazvukové extrakci. Následně byl kapalný podíl pomocí Pasteurovy pipety přenesen do plastové stříkačky vybavené teflonovým filtrem o velikosti pórů 0,22 μm . Přes tento filtr byl extrakt přefiltrován do čisté skleněné vialky, která byla ihned uzavřena víčkem se septem.

Pro tento typ přípravy vzorku byla zhotovena kalibrační řada s využitím dichlormethanu jako ředícího činidla namísto hexanu. Tato změna byla provedena zejména z důvodu co největšího se přiblížení podmínkám vzorků, kde dichlormethan byl využit jako extrakční činidlo. Při měření však byly v případě benzenu pozorovány výrazné interference viz Obrázek 17. Následnou analýzou čistého dichlormethanu bylo prokázáno, že uvedené interference pocházejí přímo z použitého rozpouštědla.

Z tohoto důvodu byla metoda využívající dichlormethan jako extrakčního činidla vyhodnocena jako nevhodná pro stanovení skupiny BTEX a byla nadále opuštěna.



Obrázek 17: Interference způsobená rozpouštědlem

3.4.1.2 Headspace

Při vytváření metody pro analýzu BTEX pomocí headspace autosampleru bylo vycházeno z metodiky uvedené v [75]. Teplotní program a další nastavení na GC/FID byly převzaty z metody určené pro stanovení BTEX v kapalných vzorcích. Bylo však nutné upravit retenční časy jednotlivých analytů v procesovací metodě, což bylo provedeno na základě měření standardních roztoků obsahujících vždy pouze jeden analyt.

Při vývoji metody pro analýzu BTEX za využití headspace autosampleru bylo nezbytné optimalizovat tři parametry autosampleru: teplotu agitátoru, dobu potřebnou k dosažení rovnováhy mezi pevnou, kapalnou a plynnou fází a frekvenci třepání vzorku v agitátoru.

Veškeré optimalizace byly prováděny ve vzorcích čisté půdy, která neobsahovala žádné BTEX sloučeniny. Půda byla navážena do skleněných vialek, následně byla obohacena známou koncentrací BTEX a interního standardu. Jako interní standard byl použit fluorotoluen. Takto připravené vzorky byly zalit dvěma mililitry destilované vody a uchovány po dobu sedmi dnů v lednici při teplotě 4 °C. Po této době byly vzorky vloženy do autosampleru a postupně analyzovány při různých nastaveních optimalizovaných parametrů.

Při optimalizaci teploty agitátoru byly testovány hodnoty 60, 70, 80 a 90 °C. Doba potřebná k dosažení rovnováhy byla zkoušena v intervalech 8, 10, 15 a 20 minut. Frekvence třepání byla testována při 500 a 600 otáčkách za minutu (rpm). Při frekvenci 600 rpm bylo pozorováno zvýšení hladiny kapaliny nad bezpečnostní rysku vialky, proto nebyla vyšší frekvence dále testována.

Na základě výsledků byla jako optimální teplota agitátoru stanovena 80 °C. Zároveň bylo nastaveno, aby teplota vyhřívání hamiltonky byla o 10 °C vyšší, aby se minimalizovalo riziko kondenzace a s tím spojené ztráty analytů.

Čas inkubace byl nastaven na 10 minut, neboť při 8 minutách byla výtěžnost nižší. Delší časy inkubace nepřinášely výrazné zlepšení, proto bylo z důvodu efektivity analýzy rozhodnuto pro 10minutovou inkubaci.

Po optimalizaci metody (Tabulka 6) byly měřeny reálné vzorky půdy. Přibližně 1 gram půdy byl navážen do skleněné vialky, poté byl přidán interní standard a 2 ml destilované vody. Vzorky byly uzavřeny kovovým víčkem se septem a uloženy na sedm dní do lednice při teplotě 4 °C. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty z lednice a analyzovány pomocí GC/FID.

Tabulka 6: Parametry pro autosampler při měření headspace metodou

Objem vialky [ml]	2,5
Objem vzorku [ml]	1
Teplota agitátoru [°C]	80
Délka inkubace [min]	10
Délka jehly [mm]	65
Frekvence třepání [rpm]	500
Třepání zapnuté [sec]	10
Třepání vypnuté [sec]	5
Hloubka, do které se zabodává jehla [mm]	25
Teplota hamiltonky [°C]	90
Vyplachování hamiltonky plynem před [sec]	5
Vyplachování hamiltonky plynem po [sec]	50

Kalibrační řada byla připravena do skleněných vialek. Obsahovala pouze směsný standard, interní standard a jako ředící roztok zde byla použita Mili-Q voda. Celkový objem pak činil 2 ml. V Tabulce 7 jsou přehledně znázorněny jednotlivé koncentrace pro každý bod kalibrační křivky.

Tabulka 7: Koncentrace analytů pro jednotlivé body kalibrační křivky

Číslo	Koncentrace [ng/ml]
1	50
2	100
3	200
4	500
5	1000
6	2000

Po změření vzorků byla v softwaru Chromeleon 7 vyhodnoceny data. Rovnice přímek a hodnoty spolehlivosti pro jednotlivé analyty jsou vypsány v Tabulce 8.

Tabulka 8: Kalibrační závislosti pro jednotlivé analyty

Název analytu	Rovnice přímky	Hodnota spolehlivosti
Benzen	$y = 0,0015x + 0,1171$	0,9947
Toluen	$y = 0,0014x + 0,0634$	0,9989
Ethylbenzen	$y = 0,0015x + 0,0350$	0,9991
Xylen-ortho	$y = 0,0014x + 0,1818$	0,9911
Xylen-meta + para	$y = 0,0015x + 0,0690$	0,9991

3.5 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Ze vzorků bylo nejprve nutné odstranit vodu. Za tímto účelem byl vzorek půdy přemístěn do Petriho misky a poté umístěn do sušárny vyhřáté na 50 °C, aby nedocházelo ke ztrátě analytů. Sušení probíhalo až do dosažení konstantní hmotnosti vzorku, přičemž délka procesu se pohybovala mezi jednou a dvěma hodinami v závislosti na půdním typu. Po vysušení byl vzorek homogenizován ve třecí misce, aby bylo při následné extrakci dosaženo co nejlepších a vzájemně srovnatelných výsledků.

3.5.1 Příprava vzorku

3.5.1.1 *Extrakce*

Při extrakci bylo vycházeno z optimalizované metody mé bakalářské práce [77]. Vysušený vzorek půdy byl navážen do teflonové patrony, do které bylo následně nastříknuto 10 µl interního standardu o koncentraci 10 µg/ml. Pro dosažení co nejlepší homogenizace během extrakce bylo do patrony vloženo také magnetické míchadélko. Nakonec bylo přidáno 30 ml extrakčního činidla, tvořeného směsí hexanu a acetonu v poměru 1:1.

Patrona byla poté uzavřena víčkem opatřeným roztáhnutým teflonovým těsněním. Takto připravená patrona byla umístěna do ochranného obalu z tvrzeného plastu a zašroubována. Patrona s nasazeným víkem a obalem byla vložena do rotoru společně se třemi dalšími patronami, přičemž jedna z nich obsahovala pouze čisté rozpouštědlo a senzor pro měření tlaku a teploty. Rotor byl následně uzavřen víkem a přemístěn do přístroje pro mikrovlnný rozklad.

V přístroji byla nastavena metoda, při které byly vzorky zahřívány na teplotu 110 °C, tato teplota byla konstantní po dobu 20 minut. Po této době následovalo chlazení na teplotu 40 °C.

3.5.1.2 *Sušení*

Po ukončení extrakce byl kapalný obsah patrony přelit do baňky s plochým dnem. Následně byl vzorek odpařován ve vakuové odparce, přičemž bylo odstraněno větší množství rozpouštědla, avšak část kapalného podílu byla ponechána. Finální dosušení vzorku probíhalo pod proudem dusíku.

Po odstranění rozpouštědla byl do baňky přidáno 1 ml čistého isooktanu. Po přidání isooktanu byl vzorek ponechán minimálně 5 minut, aby se zajistilo rovnoměrné rozpuštění analytů a homogenizace před následnou analýzou.

3.5.1.3 *Přečištění*

Po rozpuštění v isooktanu bylo potřeba provést přečištění vzorku, aby se tuhé nečistoty nedostávaly do GC/MS/MS. Obsah baňky byl přemístěn za pomoci Pasteurovy pipety do plastové stříkačky opatřené teflonovým filtrem o velikosti pórů 0,22 µm. Přes uvedený filtr byl vzorek přefiltrován do vialky z tmavého skla, která byla následně uzavřena víčkem se septem.

3.5.2 Kalibrační řada

Do vialek z tmavého skla byla připravena kalibrace dle koncentrací znázorněných v Tabulce 9. Do každé vialky bylo kromě daného množství standardu napipetováno i 10 µl interního standardu o koncentraci 10 µg/ml. Jako ředící roztok zde byl použit čistý isooktan.

Tabulka 9: Jednotlivé body kalibrační řady

Číslo	Koncentrace [ng/ml]
1	1
2	10
3	50
4	100
5	250
6	500
7	750
8	1000
9	2000

3.5.3 Plynový chromatograf s trojitým kvadrupólem

Pro analýzu PAHs a PCBs byl použit plynový chromatograf EVOQ GC/TQ (Bruker), vybavený křemennou kapilární kolonou Rxi-PAH (30 m×0,25 mm ID; 0,1 µm).

Jako výchozí byla využita metoda popsaná v diplomové práci Ing. Davida Bočána [78]. Tato metoda však musela být částečně upravena, neboť při jejím použití docházelo k nadměrnému zatěžování přístroje. Rovněž byla vyjádřena obava z nedostatečných teplot v injektoru a v transfer line. Upravené nastavení přístroje je uvedeno v Tabulce 10.

Tabulka 10: Nastavení pro měření v GC

Průtok nosného plynu [ml/min]	1,2
Objem nástřiku [µl]	1
Teplota injektoru [°C]	300
Teplota transfer line [°C]	340
Doba analýzy [min]	30,48

U teplotního programu bylo nutno snížit finální teplotu z 340 °C na 300 °C, aby nedocházelo k namáhání ferulí, což může vést k jejich prasknutí a vzniku netěsností. Upravený teplotní program je zaznamenán v Tabulce 11.

Tabulka 11: Teplotní program

Teplota [°C]	Rychlost ohřívání [°C/min]	Konstantní teplota [min]
80		1
250	15	7
300	7	7

3.5.3.1 Metoda na trojitém kvadrupólu na stanovení PAHs

Pro analýzu PAHs ve vzorcích byla jako základ využita metoda popsaná v diplomové práci Ing. Davida Bočána [78]. Pro každý analyt byly určeny retenční časy, prekurzory, produkty a odpovídající energie přechodů. V rámci úpravy metody bylo nutné aktualizovat retenční časy jednotlivých látek. Přehled všech hodnot je uveden v Tabulce 12.

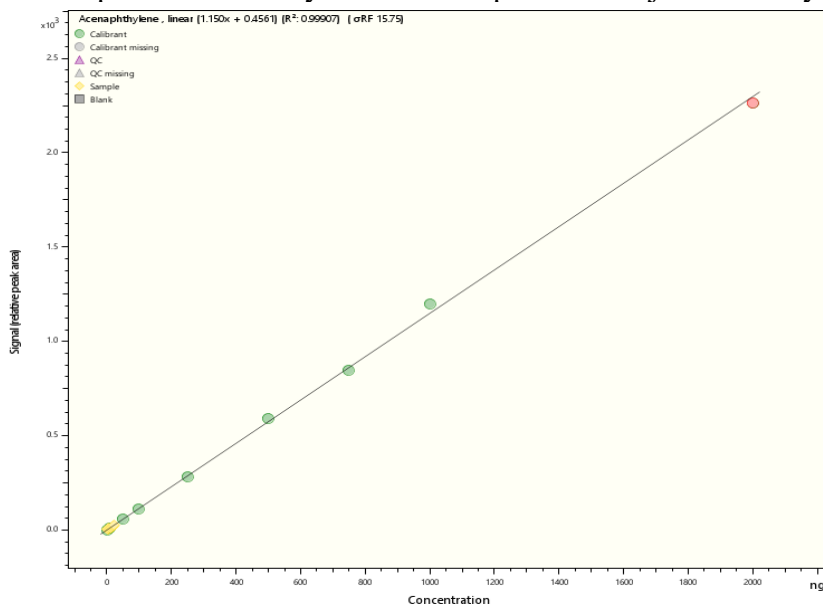
Tabulka 12: Retenční časy, kvantifikační přechody a napětí pro jednotlivé analyty

Název analytu	Kvantifikační přechod			retenční čas [min]
	Prekurzor [m/z]	Produkt [m/z]	CE [V]	
Acenaften	154	153	20	7,57
Acenaften-D10	164	160	40	7,51
Acenaftylen	152	151	30	7,35
Anthracen	178	152	25	10,14
Benzo[a]anthracen	228	226	40	15,93
Benzo(a)pyren	252	250	40	23,71
Benzo(b)fluoranthen	252	250	40	21,88
Benzo(ghi)perylene	276	274	55	27,91
Benzo(k)fluoranthen	252	250	40	21,88
Chrysen	228	226	40	16,25
Chrysen-D12	240	240	10	16,12
Dibenzo(ah)anthracen	278	276	40	28,01
Fluoranthen	202	200	40	12,17
Fluoren	166	165	25	8,40
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276	274	55	29,24
Naftalen	128	102	30	4,72
Naftalen-D8	136	134	35	4,69
Perylen-D12	264	264	10	24,08
Fenanthren	178	152	25	10,14
Fenanthren-D10	188	184	30	10,09
Pyren	202	200	30	23,91

3.5.3.2 Kalibrační závislosti

Před zahájením každé měřicí série na přístroji GC/MS/MS bylo nutné nejprve změřit kalibrační řadu. Na základě naměřených dat byla v softwaru TASQ sestavena kalibrační závislost znázorňující závislost poměru plochy píku analytu a interního standardu na koncentraci. Ukázka takto vytvořené kalibrační závislosti je zobrazena na Obrázku 18.

Kalibrační závislosti všech sledovaných analytů vykazovaly lineární průběh. Parametry jednotlivých regresních přímek a hodnoty koeficientů spolehlivosti jsou uvedeny v Tabulce 13.



Obrázek 18: Kalibrační závislost acenaftylenu

Tabulka 13: Kalibrační závislosti pro jednotlivé analyty

Název analytu	Rovnice přímky	Hodnota spolehlivosti
Acenaften	$y = 2,281x + 1,002$	0,9994
Acenaftylen	$y = 1,150x + 0,456$	0,9991
Anthracen	$y = 1,114x + 0,151$	0,9997
Benzo[a]anthracen	$y = 0,098x + 1,024$	0,9991
Benzo(a)pyren	$y = 0,141x + 0,048$	0,9969
Benzo(b)fluoranthen	$y = 0,154x + 0,123$	0,9987
Benzo(ghi)perylene	$y = 0,091x + 0,039$	0,9974
Benzo(k)fluoranthen	$y = 0,161x + 0,071$	0,9947
Chrysen	$y = 0,104x + 0,101$	0,9972
Dibenzo(ah)anthracen	$y = 0,117x - 0,016$	0,9901
Fluoranthen	$y = 0,104x + 0,447$	0,9993
Fluoren	$y = 2,948x + 1,463$	0,9964
Indeno(1,2,3-cd)pyren	$y = 0,136x + 0,047$	0,9977
Naftalen	$y = 1,707x + 2,231$	0,9999
Fenanthren	$y = 1,423x + 1,723$	0,9993
Pyren	$y = 0,2214x + 0,395$	0,9991

3.5.3.3 Vyhodnocování výsledků

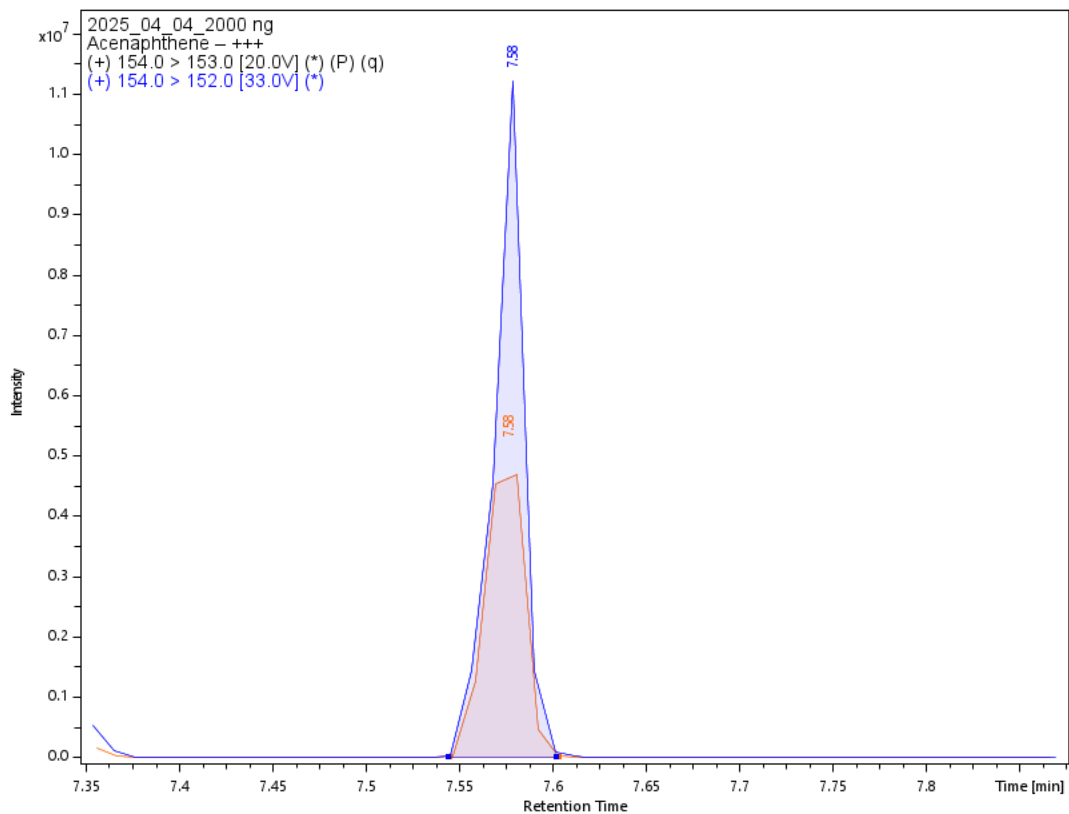
Pro software TASQ byla navržena metoda umožňující stanovení koncentrací jednotlivých PAHs. Každému analytu byl přiřazen specifický deuterovaný PAH z interního standardu. Porovnáním známé koncentrace tohoto standardu před extrakcí a jeho hodnoty získané po analýze pomocí GC/MS/MS bylo možné určit skutečné koncentrace jednotlivých látek. Vzhledem k tomu, že bylo použito pouze pět deuterovaných standardů, byly tyto standardy přiřazeny analyzovaným PAHs na základě podobnosti jejich chemické struktury. Přehled přiřazení analytů ke standardům je uveden v Tabulce 14.

Software TASQ umožňuje automatickou integraci většiny chromatografických píků bez větších obtíží (viz Obrázek 19). U látek s nedokonalým rozlišením signálů, jako jsou benzo(b)fluoranthen a benzo(k)fluoranthen, však může docházet k chybám. V takových případech je nutné provést vizuální kontrolu a v případě potřeby upravit integraci ručně.

Tabulka 14: Interní standardy pro jednotlivé analyty

Název analytu	Interní standard
Acenaften	Acenaften-d10
Acenaftylen	Acenaften-d10
Anthracen	Fenanthren-d10
Benzo[a]anthracen	Chrysen-d12
Benzo(a)pyren	Perylen-d12
Benzo(b)fluoranthen	Perylen-d12
Benzo(ghi)perylene	Perylen-d12
Benzo(k)fluoranthen	Perylen-d12
Chrysen	Chrysen-d12
Dibenzo(ah)anthracen	Perylen-d12
Fluoranthen	Chrysen-d12
Fluoren	Fenanthren-d10
Indeno(1,2,3-cd)pyren	Perylen-d12
Naftalen	Nafthalen-D8
Fenanthren	Fenanthren-d10
Pyren	Perylen-d12

Pro každý z analyzovaných PAHs byly zaznamenány minimálně dva chromatografické píky za účelem jejich jednoznačné identifikace. Primární pík, sloužící ke kvantifikaci, je na příslušném obrázku označen modře. Sekundární píky, využívané pro kvalitu, jsou zobrazeny oranžově. Identifikace jednotlivých analytů byla založena na kombinaci retenčního času, kvantifikačních přechodů obou píků a poměru mezi intenzitami kvantifikačního a kvalifikačního signálu.



Obrázek 19: Zintegrováný pík acenaftenu.

3.6 Polychlorované bifenily

U PCBs byla sledována pouze jejich přítomnost ve vzorcích. Pro analýzu byla vybrána skupina pěti vybraných kongenerů PCBs. Extrahované vzorky pro měření PAHs byly následně změřeny metodou na PCBs. Nastavení plynového chromatografu a teplotní program je vyneseno v Tabulkách 15 a 16.

Tabulka 15: Nastavení GC

Průtok nosného plynu [ml/min]	1,2
Objem nástřiku [μl]	1
Teplota injektoru [°C]	300
Teplota transfer line [°C]	340
Doba analýzy [min]	22,33

Tabulka 16: Teplotní program

Teplota [°C]	Rychlost ohřívání [°C/min]	Konstantní teplota [min]
80		1
250	15	10

Pro stanovení PCBs ve vzorku, za pomoci trojitého kvadrupólu, byla použita metoda z diplomové práce Ing. Davida Bočána [78]. Jednotlivá data jako je kvantifikační přechod, retenční čas a kolizní energie jsou uvedena v Tabulce 17.

Tabulka 17: Retenční časy, a kvantifikační přechody pro jednotlivé analyty

Název analytu	Kvantifikační přechod			retenční čas [min]
	Prekurzor [m/z]	Produkt [m/z]	CE [V]	
PCB 137	360	290	40	13,71
PCB 153	360	290	30	13,03
PCB110	326	256	30	12,80
PCB 28	256	186	30	10,42
PCB 123	324	254	30	11,92

Následně byla data vyhodnocena v programu TASQ, kde byly všechny píky zintegrovány. Bylo potřeba všechny píky projít a zkontrolovat intenzitu a zda se jedná o daný analyt. Kontrola byla prováděna na základě poměru mezi kvantifikačních a kvalifikačním píkem a retenčního času.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Stanovení LOD a LOQ

Stanovení meze detekce (limit of detection, LOD) a meze kvantifikace (limit of quantification, LOQ) bylo provedeno dle technické normy DIN 32645. LOD představuje koncentraci, při které je signál statisticky prokazatelně odlišný od šumu. LOQ pak označuje koncentraci, kterou je za daných podmínek možné spolehlivě změřit pomocí přístroje. U PAHs (Tabulka 18) byly tyto hodnoty získány z naměřeného blanku metody extrakce, kde celým extrakčním postupem prošlo čisté rozpouštědlo.

U skupiny BTEX (Tabulka 19) byly hodnoty odebrány ze vzorku, jenž obsahoval čistou půdu s dvěma mililitry Mili-Q vody. Absence sledovaných analytů v půdě byla zajištěna vysušením při vyšších teplotách.

Tabulka 18: LOD a LOQ pro jednotlivé analyty PAHs

Název analytu	LOD [ng/ml]	LOQ [ng/ml]
Acenaften	0,5	0,8
Acenaftylen	0,5	0,7
Anthracen	0,5	0,8
Benzo[a]anthracen	1,2	1,9
Benzo(a)pyren	0,5	0,7
Benzo(b)fluoranthen	0,8	1,3
Benzo(ghi)perylene	1,0	1,5
Benzo(k)fluoranthen	0,5	0,7
Chrysen	1,5	2,2
Dibenzo(ah)anthracen	1,0	1,5
Fluoranthen	3,5	5,2
Fluoren	1,0	1,5
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,0	1,5
Naftalen	1,8	2,7
Fenanthren	1,6	2,4
Pyren	1,6	2,4

Tabulka 19: LOD a LOQ pro jednotlivé analyty BTEX

Název analytu	LOD [ng/ml]	LOQ [ng/ml]
Benzen	21,5	32,2
Toluen	27,5	41,3
Ethylbenzen	26,6	39,9
Ortho-xylen	42,0	63,0
Meta-xylen, Para-xylen	40,8	61,2

4.3 Polychlorované bifenyly

V tabulkách 20 a 21 jsou uvedeny všechny analyzované vzorky spolu s informací, zda v nich byl daný analyt detekován. Zeleně označená políčka znamenají, že byl PCB ve vzorku detekován, zatímco bíle označená políčka ukazují, že přítomnost daného analytu nebyla zjištěna.

PCB137 a PCB153 jsou kongenery obsahující šest atomů chloru v molekule. PCB110 a PCB123 obsahují pět atomů chloru, zatímco PCB28 obsahuje pouze tři atomy chloru. Ve vzorcích se nejčastěji vyskytoval kongener PCB153, který je považován za těžší látku ze skupiny PCBs.

Podle studie [79], která se zabývala atmosférickým transportem tří PCB kongenerů (28, 153 a 180), má PCB153 tendenci zůstat v blízkosti zdrojů a ukládat se do půdy a vodních sedimentů. Na základě této skutečnosti lze předpokládat, že výskyt PCB153 ve vzorcích souvisí s vojenskými aktivitami v dané oblasti. Naproti tomu PCB28, který byl detekován pouze v jednom vzorku, je výrazně mobilnější a jeho přítomnost nemusí být spojena s vojenskou činností.

Ve většině vzorků byly celkově detekovány kongenery s šesti atomy chloru, což je v souladu s výsledky studie [36], která analyzovala výskyt PCBs v bývalém vojenském prostoru na Aljašce. Největší zastoupení zde měly právě těžší kongenery PCBs obsahující pět a více atomů chloru ve své struktuře. Výhodou tohoto výzkumu je skutečnost, že studované analyty nemohly pocházet z jiných zdrojů, neboť se v okolí bývalé vojenské základny nenacházely žádné průmyslové objekty.

Pro další výzkum by bylo vhodné provést kvantifikaci těchto látek a odebrat vzorky z celého vojenského prostoru i jeho okolí. Tento postup by umožnil s jistotou určit původ PCBs v dané lokalitě.

Tabulka 20: První část výskytu PCBs ve vzorcích

Název vzorku	PCB137	PCB153	PCB110	PCB28	PCB123
B1					
B13					
B4					
B3					
B4					
B5					
B6					
B7					
B8					
B9					
BOD1					
BOD2					
BOD3					
BOD4					
BOD5					
BOD6					
BOD7					
BOD8					
BOD9					

Tabulka 21: Druhá část výskytu PCBs ve vzorcích

Název vzorku	PCB137	PCB153	PCB110	PCB28	PCB123
KRAT11					
KRAT12					
KRAT13					
KRAT14					
KRAT15					
KRAT16					
KRAT17					
KRAT18					
KRAT19					
KRAT21					
KRAT22					
KRAT23					
KRAT24					
KRAT25					
KRAT26					
KRAT27					
KRAT31					
KRAT32					
KRAT33					
KRAT34					
LESO1					
LESO2					
MIN1					
MIN2					
MIN3					
MIN4					
MIN5					
MIN6					

4.4 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Statistická analýza byla provedena pomocí softwaru GraphPad Prism. Hodnoty koncentrací byly získány zprůměrováním tří technických replikátů každého vzorku.

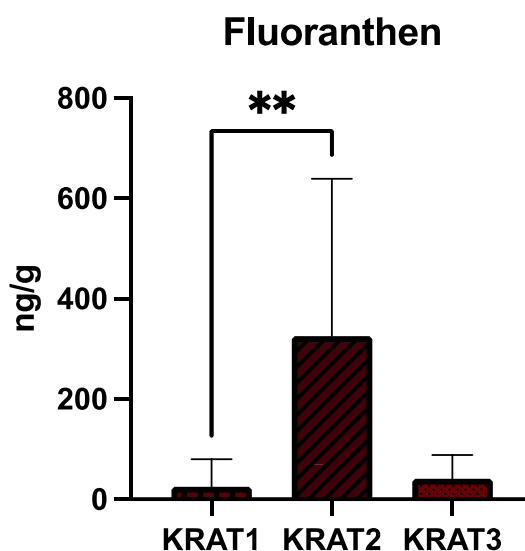
Normalita dat byla ověřena Shapiro–Wilkovým testem. Vzhledem k tomu, že data nespĺňovala předpoklad normálního rozdělení, byly rozdíly mezi skupinami analyzovány pomocí neparametrického Kruskal–Wallisova testu, po němž následovalo vícenásobné porovnání pomocí Dunnovy metody. Hodnota $p < 0,05$ byla považována za statisticky významnou a v grafech je označena hvězdičkou.

4.4.1 Vzorky z kráterů

Jelikož byly vzorky odebírány ze tří kráterů, bylo třeba určit, zda se vzorky dají zařadit do jedné skupiny, či se s nimi má zacházet jako s třemi na sobě nezávislými skupinami. Proto byly podrobeny statistické analýze.

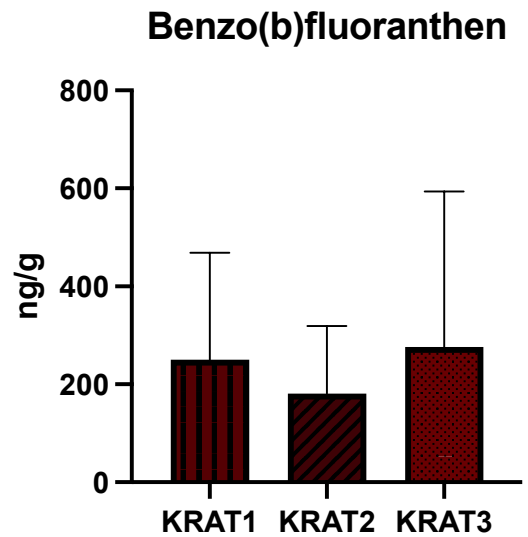
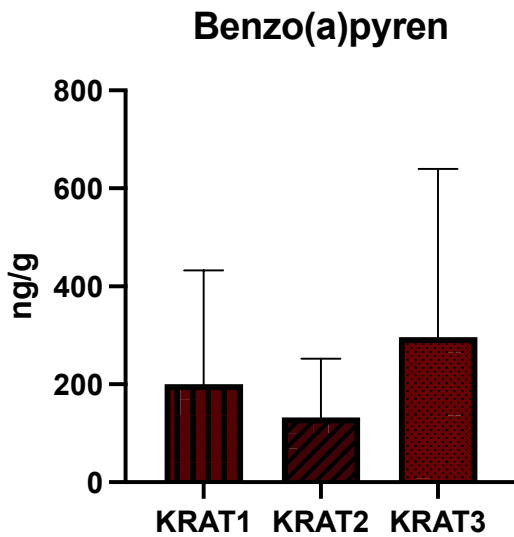
Kromě jednoho analytu mezi sebou vzorky nevykazovali statisticky významný rozdíl, a proto byly všechny následně porovnávány s dalšími skupinami vzorků jako jedna skupina.

Na obrázku 20 lze pozorovat odchylka mezi kráterem 1 a kráterem 2.

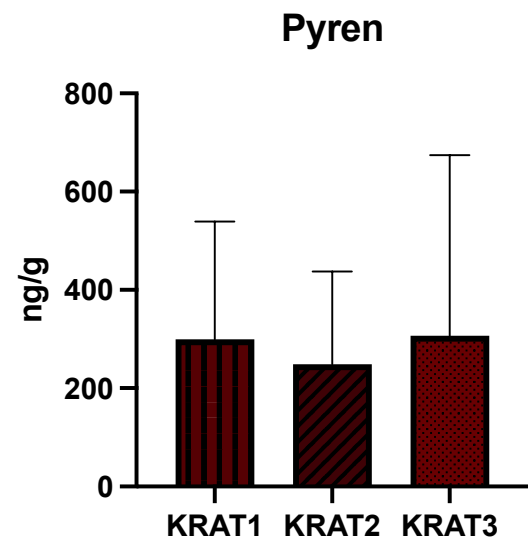
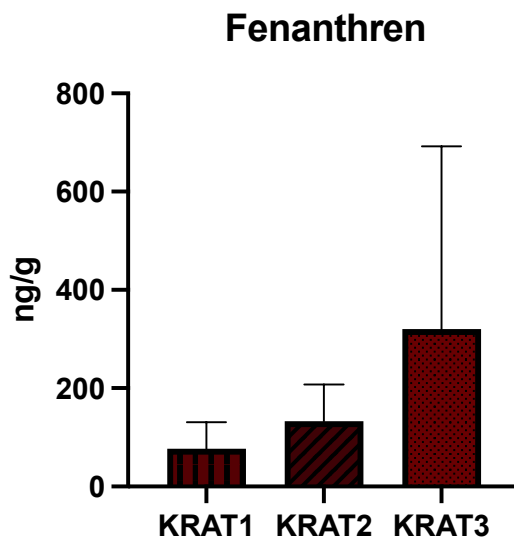


Obrázek 20: Statisticky významný rozdíl u fluoranthenu

Z grafů (Obrázek 21, 22) porovnávající koncentrace vybraných PAHs v jednotlivých kráterech je patrné, že vykazovaly rozdíly a nebyly vzájemně identické. Zároveň nelze jednoznačně konstatovat, že by některý z kráterů vykazoval konzistentně vyšší koncentrace všech analyzovaných látek ve srovnání se zbývajícím dvěma. Grafy porovnávající koncentrace ostatních sledovaných PAHs byly vloženy do příloh 3-8.



Obrázek 21: Statisticky zpracovaná data pro skupiny kráterů



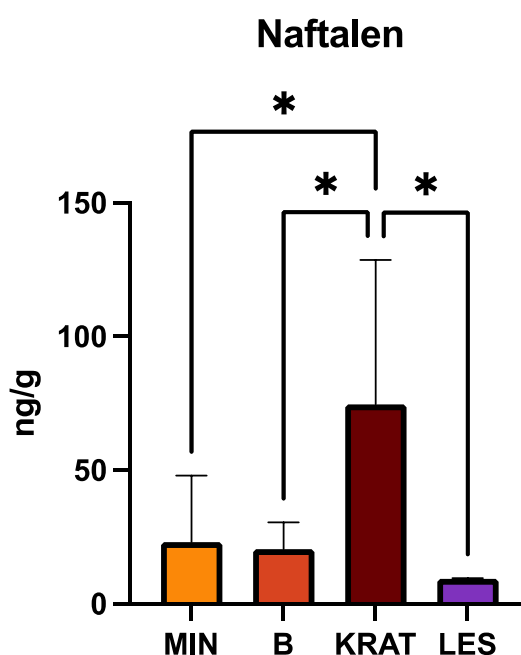
Obrázek 22: Statisticky zpracovaná data pro skupiny kráterů

4.4.2 Porovnání vzorků mezi sebou

Vzájemně byly porovnávány čtyři skupiny vzorků: místo, odkud byla prováděna střelba (MIN); vzorky odebrané z kráteru vzniklého po dopadu střely (KRAT); místo před dopadem minometné miny (B) a vzorky odebrané z lesa (LES).

U čtyř analytů byla zaznamenána statisticky významný rozdíl mezi jednotlivými skupinami, a to například u naftalenu (viz Obrázek 23), který je nejlehčí ze všech analyzovaných PAHs a je známý svou tendencí k rychlému vypařování do atmosféry. Statisticky významné rozdíly v koncentracích naftalenu byly zaznamenány mezi všemi čtyřmi skupinami vzorků, přičemž nejvyšší koncentrace byla naměřena v kráteru.

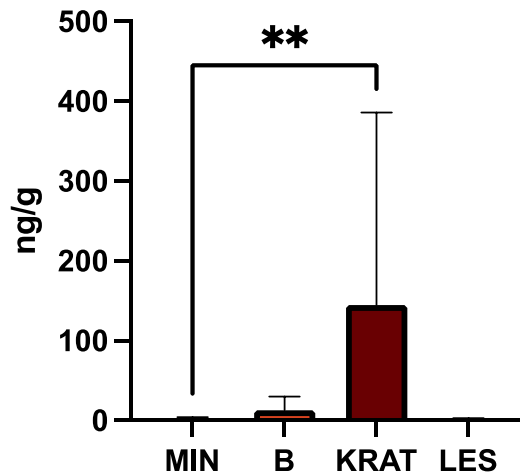
Tato skutečnost může souviset s tím, že zbytky po nedokonalém spalování výbušniny byly v kráteru čerstvější, a proces vypařování tedy probíhal po kratší dobu než v ostatních místech odběru. To vedlo k vyšší přítomnosti semivolatilního naftalenu v půdním vzorku. Dalším vysvětlením může být pohyblivost naftalenu v půdním prostředí. Na rozdíl od těžších PAHs je naftalen relativně mobilní a může se dostávat hlouběji do půdního profilu.



Obrázek 23: Statisticky významný rozdíl mezi skupinami u naftalenu

Fluoranthen (viz Obrázek 24) byl pravděpodobně ovlivněn vyšší koncentrací v jednom z kráterů (Obr. 20). Původ tohoto znečištění mohl být z motorového vozidla. Dle studie [12], kde studovali mimo jiné i PAHs v půdních vzorcích z bývalého vojenského prostoru na území České republiky konkrétně na tankové střelnici, byl právě fluoranthen jedním z nejvíce zastoupených látek ze skupiny PAHs v půdě. Ve studii však bylo zmíněno, že tento analyt s největší pravděpodobností pochází z výfukových plynů motorových vozidel.

Fluoranthen

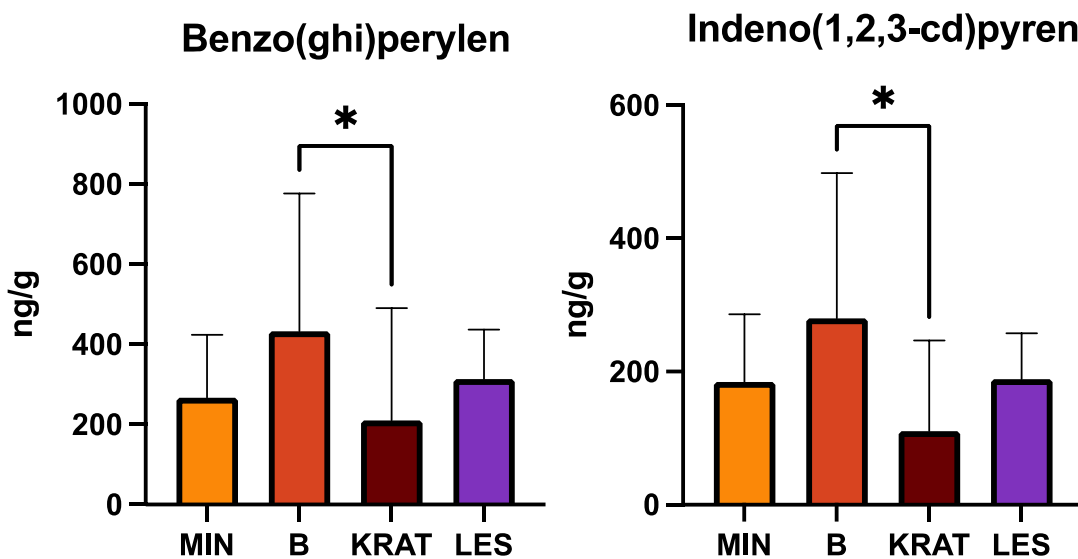


Obrázek 24: Statisticky významný rozdíl mezi skupinami u fluoranthenu

Benzo(ghi)perylen a indeno(1,2,3-cd)pyren patří mezi nejtěžší analyty z PAHs, které byly v diplomové práci analyzovány. U těchto dvou sloučenin byly zaznamenány statisticky významné rozdíly mezi vzorky odebranými před výbuchem a po něm, přičemž koncentrace před výbuchem byly vyšší.

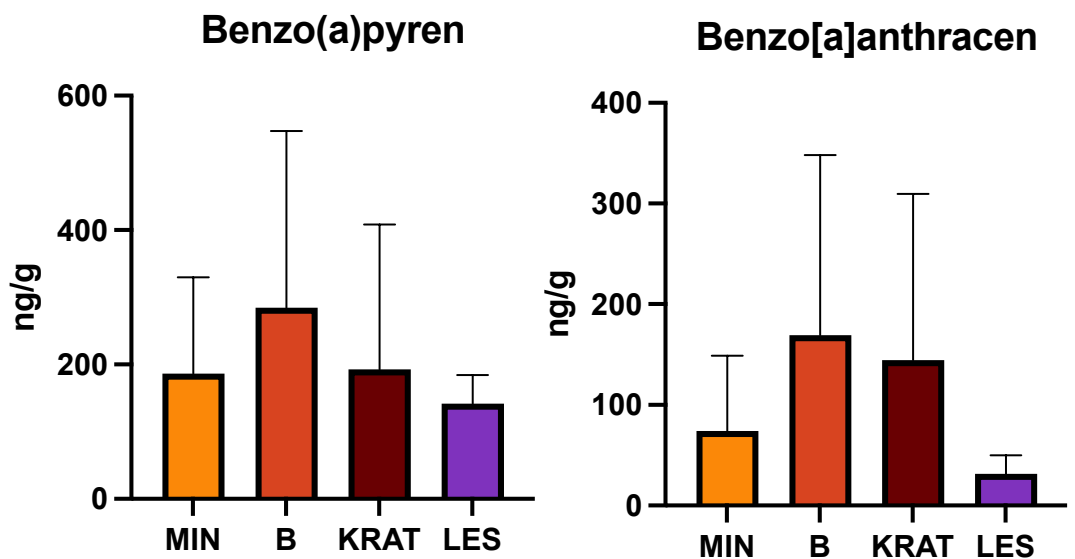
Tento jev lze vysvětlit rozdělením PAHs v půdním profilu. Podle studie [80], která se tímto rozdělením zabývá, se PAHs vyskytují ve výrazně vyšších koncentracích v povrchových vrstvách půdy, přičemž s rostoucí hloubkou jejich koncentrace rychle klesá. Tyto dva analyty představují velké molekuly, a proto pronikají do půdního profilu hůře než ostatní PAHs, které byly rovněž analyzovány.

Z toho důvodu vzorky odebrané na místech, kde dochází častěji k výbuchům, a tedy k nedokonalému hoření a následné kontaminaci půdy (např. místa před dopadem minometné miny), vykazují vyšší koncentrace těchto látek než vzorky odebrané z kráterů. Při odběru vzorků z kráterů se totiž odebíral materiál z větší hloubky půdního profilu, než tomu bylo u odběrů před vznikem kráteru.

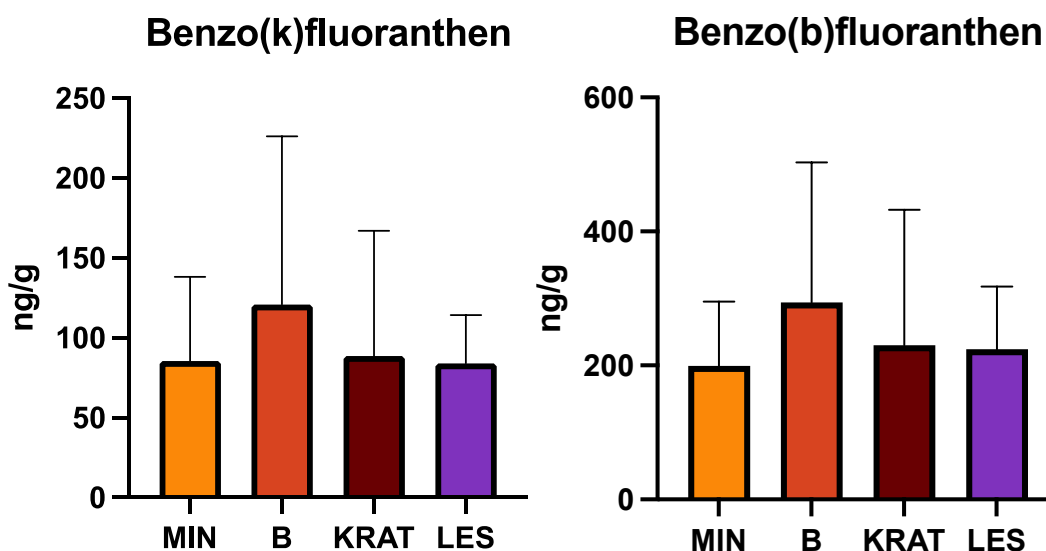


Obrázek 25: Statisticky významný rozdíl mezi skupinami u nejtěžších analytů

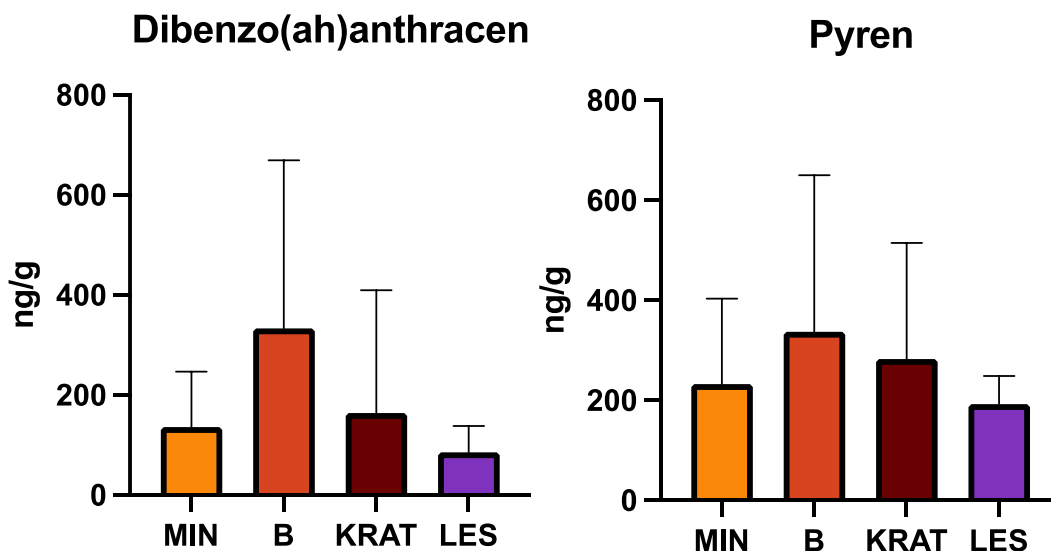
U dalších těžkých PAHs sice nebyly zjištěny statisticky významné rozdíly mezi skupinami KRAT a B, avšak lze pozorovat zřetelný trend, kdy jsou hodnoty ve skupině B výrazně vyšší než ve skupině KRAT.



Obrázek 26: Statistické zpracování těžkých PAHs

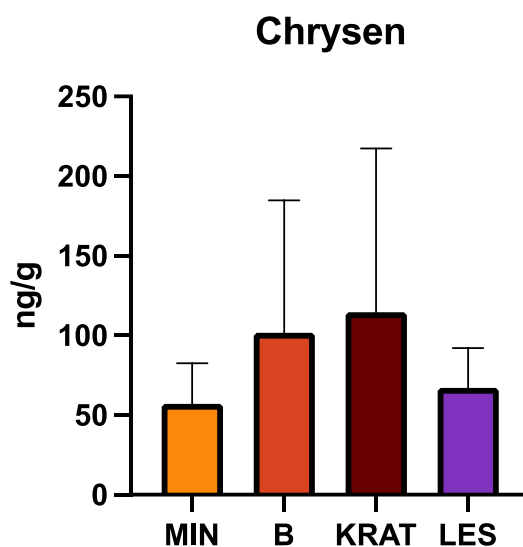


Obrázek 27: Statistické zpracování těžkých PAHs



Obrázek 28: Statistické zpracování těžkých PAHs

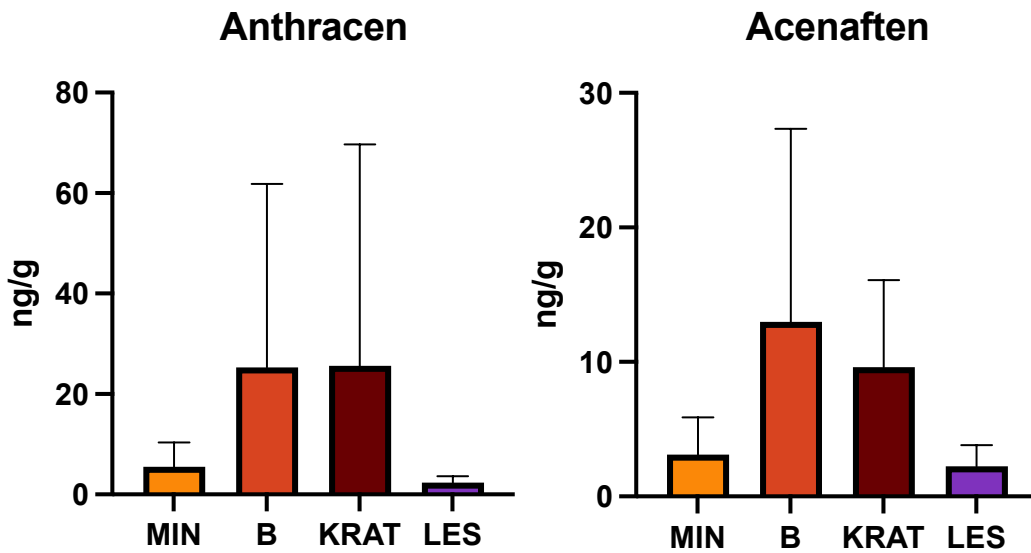
Výjimku mezi těžšími PAHs představuje chrysen, jehož koncentrace je vyšší ve skupině KRAT než ve skupině B. Tento rozdíl však není významný.



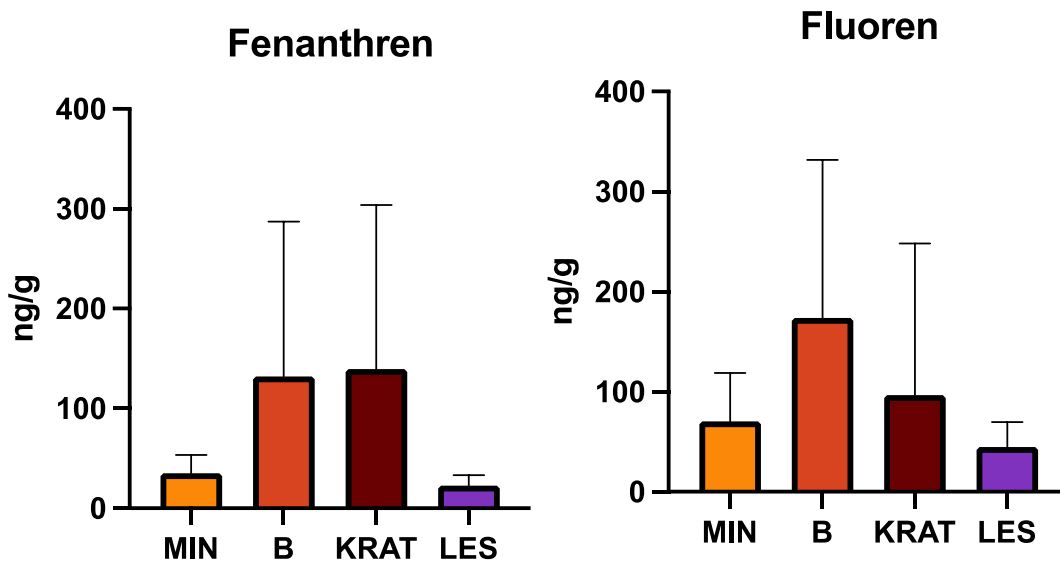
Obrázek 29: Statistické zpracování chrysenu

U lehčích PAHs byla obecně zaznamenána nižší koncentrace ve srovnání s těžšími sloučeninami. Tento jev může souviset s vyšší mobilitou lehkých PAHs ve srovnání s těžšími. Vyšší koncentrace těžších PAHs navíc koresponduje se zjištěními studie [3], v níž byl prováděn monitoring těchto látek. Analyzované vzorky obsahovaly převážně těžké PAHs, jako je vysokomolekulární benzo(a)pyren nebo indeno(1,2,3-cd)pyren, což naznačuje jejich pyrolytický původ, tedy vznik při spalovacích procesech, jako jsou výbuchy nebo spalování fosilních paliv.

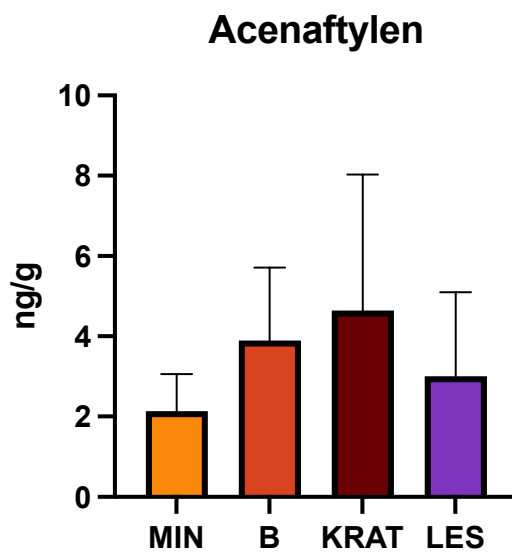
Zároveň se ukázalo, že ve skupině LES byly koncentrace těchto látek nižší než ve zbývajících sledovaných skupinách. Tento trend je zajímavý zejména proto, že u těžších PAHs se podobný jev vůbec neprojevil, jejich koncentrace ve skupině LES nebyla ve srovnání s ostatními skupinami výrazněji odlišná.



Obrázek 30: Statistické zpracování lehkých PAHs



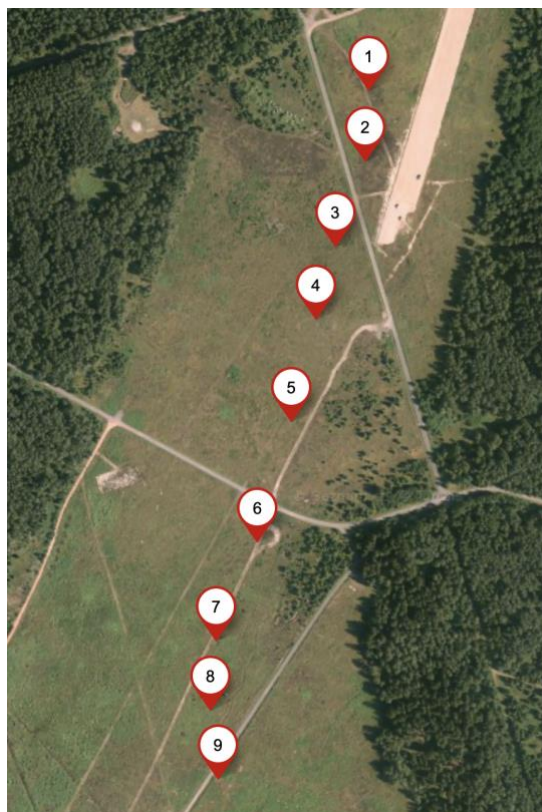
Obrázek 31: Statistické zpracování lehkých PAHs



Obrázek 32: Statistické zpracování lehkých PAHs

4.4.3 Trajektorie střelby

Vzorky odebrané z trajektorie střelby (viz Obrázek 33) nebylo možné přímo porovnávat s ostatními skupinami, protože netvořily ucelenou, jednotnou skupinu. Jednalo se o vzorky sbírané podél celé trajektorie, přičemž vzdálenost mezi prvním a posledním bodem odběru činila přibližně 875 metrů. Vzorky byly navíc odebírány v různých rozestupech, které se pohybovaly mezi 80 a 150 metry. Tato variabilita v rozmístění vzorků znemožňuje přímé srovnání s homogenněji definovanými skupinami, jako jsou například KRAT, B nebo LES.

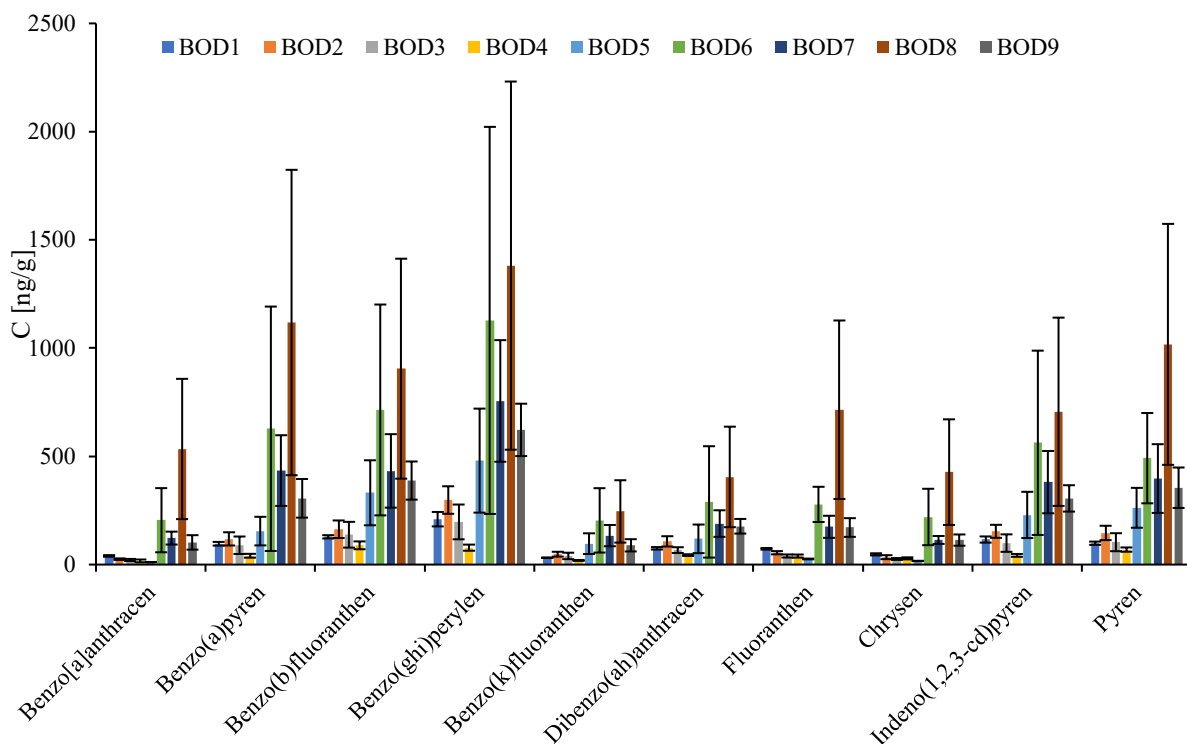


Obrázek 33: Fotografie s přesně vyznačenými místy odběru vzorků trajektorie střelby

Jednotlivé vzorky se mezi sebou výrazně lišily, přičemž největší nárůst koncentrací byl zaznamenán od bodu 5 (420 metrů od místa střelby). V tomto místě došlo k prudkému zvýšení koncentrací jednotlivých analytů. Tento jev by mohl souviset se vzdáleností od místa střelby. Je pravděpodobné, že v oblasti od bodu 5 docházelo v minulosti k dopadům munice, což mohlo vést k opakovanému nedokonalému spalování organických materiálů a tím i k nárůstu koncentrací PAHs v půdě. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny ve vzorku odebraném z bodu 8, což potvrzuje výše zmíněný trend.

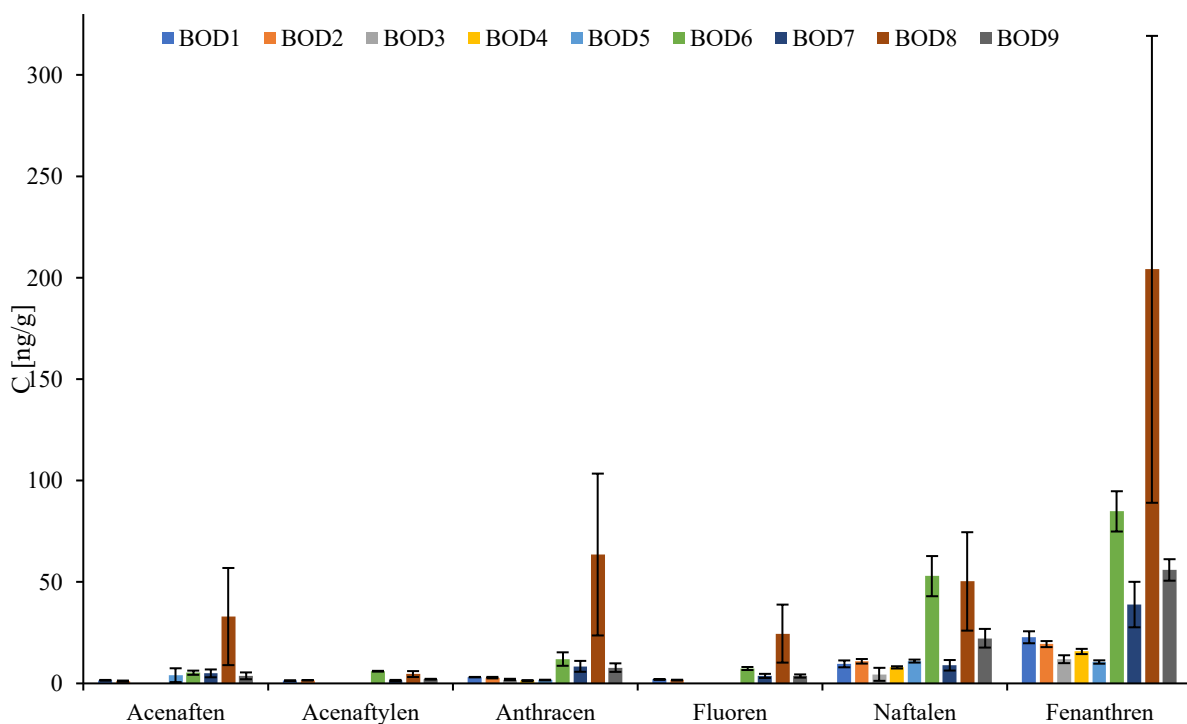
Ve vzorcích byly zároveň detekovány těžké PAHs ve výrazně vyšších koncentracích než lehké. Lehčí sloučeniny obecně vykazují vyšší mobilitu v půdním prostředí, snadněji se odpařují a mají vyšší rozpustnost ve vodě, což může vysvětlovat jejich nižší výskyt v půdních vzorcích.

Naměřené koncentrace jednotlivých analytů byly přehledně zobrazeny v grafech. Vzhledem k velkému množství sledovaných látek a vzorků byly pro větší přehlednost vytvořeny dva samostatné grafy: jeden pro lehké (Obrázek 35) a druhý pro těžké (Obrázek 34) PAHs. U každého analytu jsou v grafech vyznačeny směrodatné odchylky, které byly stanoveny na základě trojnásobného měření každého vzorku.



Obrázek 34: Koncentrace sledovaných analytů v jednotlivých místech odběru trajektorie střelby (těžké PAHs)

U některých vzorků nebyla pro tři lehké PAHs (acenaften, acenaftylen a fluoren) vynesena data do grafu. Přestože byly tyto látky ve vzorcích detekovány, jejich koncentrace se nacházely pod limitem kvantifikace.

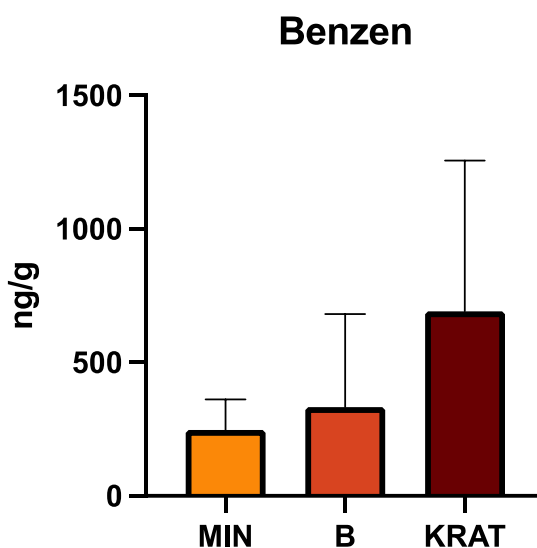


Obrázek 35: Koncentrace sledovaných analytů v jednotlivých místech odběru trajektorie střelby (lehké PAHs)

4.5 Těkavé látky

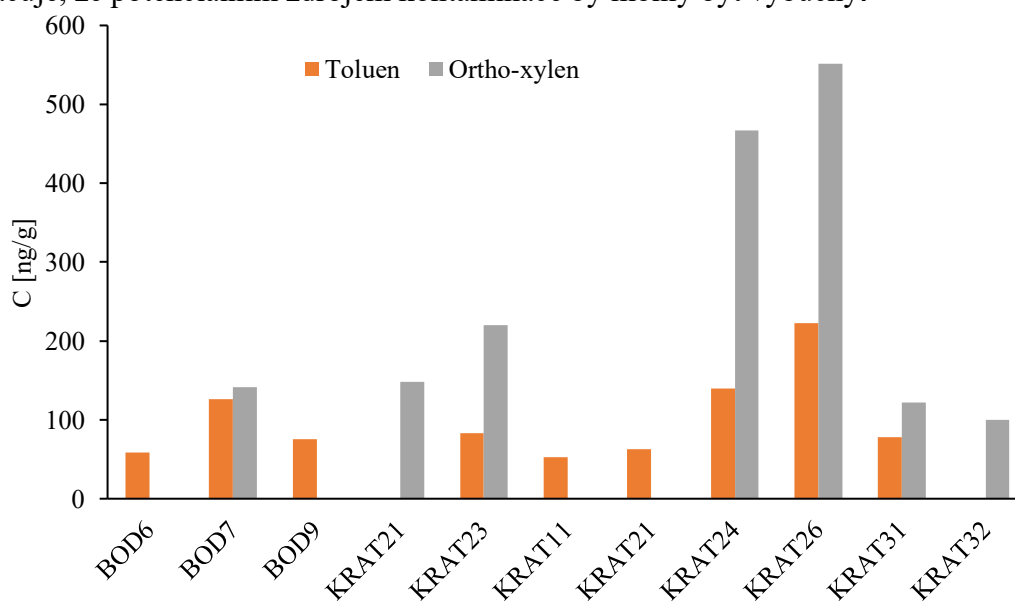
Při analýze BTEX byly v reálných vzorcích detekovány pouze tři analyty: benzen, toluen a ortho-xylen. Pouze benzen byl kvantifikován ve všech typech vzorků kromě vzorku s označením LES, proto u něj byla provedena statistická analýza, zda výsledky stanovení v jednotlivých typech vzorků vykazují významné rozdíly.

Mezi jednotlivými skupinami nebyla nalezena statisticky významná odchylka, ale z grafu je patrné, že koncentrace před a po dopadu minometné miny je rozdílná, přičemž ve vzniklém kráteru je koncentrace benzenu vyšší než před dopadem. Tento fakt koreluje s výsledky studie [81], kde byla analyzována kontaminace v bývalých vojenských základnách a rovněž zde byla potvrzena přítomnost BTEX. Tento výzkum potvrdil, že vojenský výcvik, včetně explozí, může přispívat ke značné kontaminaci půdy kontaminanty ze skupiny BTEX.



Obrázek 36: Statistické zpracování dat u benzenu

Ortho-xylen a toluen byly kvantifikovány pouze ve dvou typech vzorků, ve vzorcích odebraných z kráteru a z třetí třetiny trajektorie střelby. Jejich přítomnost právě v těchto místech naznačuje, že potenciálním zdrojem kontaminace by mohly být výbuchy.



Obrázek 37: Koncentrace toluenu a ortho-xylenu v jednotlivých vzorcích

4.6 Porovnání výsledků analýzy s legislativními předpisy a vyhláškami

Lehké PAHs jsou obecně snadno biologicky odbouratelné, což snižuje jejich přetrvávání v životním prostředí. Naopak těžké PAHs jsou stabilnější a vykazují vyšší toxicitu. Analýzy odebraných vzorků ukázaly, že těžké PAHs se vyskytují ve vyšších koncentracích než ty lehké. Tento fakt je z hlediska ochrany zdraví významný, neboť těžké PAHs mají výrazně horší dopady na lidský organismus. Z tohoto důvodu by bylo vhodné jejich koncentrace v daném vojenském prostoru pravidelně monitorovat.

Ve dvou analyzovaných vzorcích nebyla detekována žádná koncentrace PAHs. Ve zbylých vzorcích však byla zjištěna přítomnost těchto látek, přičemž koncentrace benzo(a)pyrenu ve všech z nich překračovala maximální přípustnou hodnotu stanovenou Evropskou unií, která činí 25 ng/g [82]. Benzo(a)pyren je klasifikován jako prokázaný karcinogen, a jeho zvýšený výskyt v půdě může mít z dlouhodobého hlediska negativní dopady na lidské zdraví.

V rámci české legislativy jsou koncentrace PAHs upraveny Vyhláškou 153/2016 o ochraně zemědělské půdy [83]. Tato vyhláška stanovuje limitní hodnoty pro sumu dvanácti specifických PAHs, mezi které patří: anthracen, benzo[a]anthracen, benzo(b)fluoranthén, benzo(k)fluoranthén, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylene, fenantren, fluoranthén, chrysen, indeno(1,2,3-cd)pyren, naftalen a pyren. První limitní hodnota činí 1 mg/kg a představuje tzv. preventivní hodnotu. Tato hodnota byla překročena ve většině odebraných vzorků, a to napříč všemi analyzovanými skupinami.

Druhá hranice, stanovená na 30 mg/kg, představuje indikační hodnotu, jejíž překročení může znamenat potenciální riziko pro zdraví lidí a zvířat. Tato hodnota však v žádném z analyzovaných vzorků překročena nebyla.

Ve velké skupině vzorků bylo nalezeno značné množství benzenu. Jedná se o silně karcinogenní látku, která narušuje tvorbu krevních buněk, je genotoxický a negativně ovlivňuje imunitní systém i vývoj plodu [84].

Dle metodických pokynů Ministerstva životního prostředí ČR [85] patří benzen mezi indikátory znečištění zemin, přičemž limitní koncentrace činí 5,4 mg/kg pro průmyslové zóny a 1,1 mg/kg pro ostatní plochy.

Tato nižší hodnota byla překročena pouze u dvou vzorků, a to vždy ve vzorcích odebraných z kráteru. Ačkoli k překročení limitních hodnot došlo jen u dvou vzorků, benzen je těkavá sloučenina, a proto by bylo do budoucna vhodné na daném místě provádět i odběr vzorků ovzduší a jejich pravidelné kontroly, aby se předešlo možnému ohrožení zdraví.

5 ZÁVĚR

Vojenské prostory představují lokality, kde pravidelně dochází k používání munice a dalšího vojenského vybavení, které může uvolňovat značné množství organických i anorganických polutantů do životního prostředí. Tyto látky mohou mít negativní dopad jak na životní prostředí, tak na lidské zdraví. Z tohoto důvodu by měla být tato místa pravidelně monitorována, aby bylo možné včas potvrdit nebo vyvrátit případná rizika.

V rámci diplomové práce byla provedena optimalizace stanovení těžkých organických látek s využitím headspace autosampleru, která byla následně využita pro kvantifikaci těžkých organických látek. Současně byla provedena kvantifikace polycyklických aromatických uhlovodíků ve vzorcích půdy odebraných z vojenského prostoru. U těchto vzorků bylo dále provedeno stanovení skupiny pěti vybraných polychlorovaných bifenyly.

Analýza těžkých organických látek ukázala, že analyty jako ethylbenzen a izomery xyleny (meta- a para-) se ve vzorcích vůbec nevyskytovaly. Ve všech analyzovaných skupinách byl však detekován benzen. Ačkoli statistická analýza neprokázala statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými skupinami, koncentrace benzenu byla nejvyšší ve vzorcích odebraných z kráteru, což naznačuje souvislost jeho výskytu s explozí. V některých skupinách vzorků byl dále detekován toluen a ortho-xylene, jejichž přítomnost může rovněž souviset s výbuchem.

Při stanovení PCBs byl zaznamenán opakující se vzorec, kdy ve vzorcích dominovaly kongenery obsahující šest atomů chloru. Tento výskyt odpovídá studiím, podle kterých kontaminace PCBs má přímou spojitost s vojenskou činností.

Výsledky analýzy PAHs ukázaly, že na rozdíl od těžkých látek jejich přítomnost nesouvisí přímo s výbuchem, ale spíše s následnými jevy, jako je hoření organických materiálů. Ve vzorcích byly zjištěny výrazně zvýšené koncentrace těžkých PAHs, včetně benzo(a)pyrenu, který je klasifikován jako karcinogenní. Z těchto důvodů je nezbytné dlouhodobě monitorovat přítomnost těchto látek, aby nedošlo k ohrožení zdraví.

Pro budoucí výzkum by bylo vhodné optimalizovat metodu pro extrakci PCBs a rozšířit odběr vzorků na celý vojenský prostor včetně jeho přilehlého okolí. Pro komplexnější environmentální hodnocení by bylo rovněž přínosné analyzovat energetické látky a uhlovodíky s rozsahem uhlíkového řetězce C10 až C40.

6 ZDROJE

- [1] *Vojenské újezdy*. Online. 2024. Dostupné z: https://acr.mo.gov.cz/assets/Struktura/generalni/zn_ns/plan/vojenske-ujezdy.pdf. [cit. 2025-05-01].
- [2] ZENTELIS, Rick; BANKS, Sam; ROBERTS, J. Dale; DOVERS, Stephen a LINDENMAYER, David. Managing military training-related environmental disturbance. Online. *Journal of environmental management*. 2017, vol. 204, no. Pt 1, s. 486-493. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.029>. [cit. 2025-05-01].
- [3] GUERRA, Maurizio; MARANGIO, Luigi; PIZZI, Andrea a RIZZETTO, Paolo. Environmental monitoring of the Capo Frasca military training site (West Sardinia): Operability and environmental protection balanced plan. Online. *Integrated environmental assessment and management*. 2024, vol. 20, no. 6, s. 2060-2075. ISSN 1551-3777. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ieam.4943>. [cit. 2025-05-01].
- [4] FERNANDEZ-LOPEZ, Carmen; POSADA-BAQUERO, Rosa a ORTEGA-CALVO, Jose-julio. Nature-based approaches to reducing the environmental risk of organic contaminants resulting from military activities. Online. *The Science of the total environment*. 2022, vol. 843, no. 157007, s. 157007-157007. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157007>. [cit. 2025-05-01].
- [5] KRAJNOVIĆ, Zvonko a SMOLEK, Andrej. Impact of Military Activities on the Environment. Online. *Scientific Journal of the Dr. Franjo Tuđman Defense and Security University and Dr. Franjo Tuđman Croatian Defense Academy*. 2024, roč. 8, č. 2, s. 89-124. Dostupné z: <https://hrcak.srce.hr/324164>. [cit. 2025-05-01].
- [6] QUIST, Michael C.; FAY, Philip A.; GUY, Christopher S.; KNAPP, Alan K. a RUBENSTEIN, Brett N. Military Training Effects on Terrestrial and Aquatic Communities on a Grassland Military Installation. Online. *Ecological applications*. 2003, vol. 13, no. 2, s. 432-442. ISSN 1051-0761. Dostupné z: [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2003\)013\[0432:MTEOTA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2003)013[0432:MTEOTA]2.0.CO;2). [cit. 2025-05-01].
- [7] STADLER, Tamás; TEMESI, Ágoston a LAKNER, Zoltán. Soil Chemical Pollution and Military Actions: A Bibliometric Analysis. Online. *Sustainability*. 2022, vol. 14, no. 12, s. 7138. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su14127138>. [cit. 2025-05-01].
- [8] BORDELEAU, G; MARTEL, R; AMPLEMAN, G a THIBOUTOT, S. Environmental Impacts of Training Activities at an Air Weapons Range. Online. *Journal of environmental quality*. 2008, vol. 37, no. 2, s. 308-317. ISSN 0047-2425. Dostupné z: <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0197>. [cit. 2025-05-01].
- [9] ZENTELIS, Rick a LINDENMAYER, David. Bombing for Biodiversity—Enhancing Conservation Values of Military Training Areas. Online. *Conservation letters*. 2015, vol. 8, no. 4, s. 299-305. ISSN 1755-263X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/conl.12155>. [cit. 2025-05-01].
- [10] Zákon č. 222/1999 Sb.: Zákon o zajišťování obrany České republiky. In: *Aktuální znění 06.03.2025 (verze 17)*. 1999, 76/1999.
- [11] CIZEK, Oldrich; VRBA, Pavel; BENES, Jiri; HRAZSKY, Zboj; KOPTIK, Jiri et al. Conservation Potential of Abandoned Military Areas Matches That of Established Reserves: Plants and Butterflies in the Czech Republic. Online. *PloS one*. 2013, vol. 8, no. 1, s. e53124. ISSN 1932-6203. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0053124>. [cit. 2025-05-01].
- [12] SLADKOVA, Aneta; SZAKOVA, Jirina; HAVELCOVA, Martina; NAJMANOVA, Jana a TLUSTOS, Pavel. The Contents of Selected Risk Elements and Organic

- Pollutants in Soil and Vegetation within a Former Military Area. Online. *Soil & sediment contamination*. 2015, vol. 24, no. 3, s. 325-342. ISSN 1532-0383. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/15320383.2015.955605>. [cit. 2025-05-01].
- [13] ZENTELIS, Rick; LINDENMAYER, David; ROBERTS, J. Dale a DOVERS, Stephen. Principles for integrated environmental management of military training areas. Online. *Land use policy*. 2017, vol. 63, s. 186-195. ISSN 0264-8377. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.01.025>. [cit. 2025-05-01].
- [14] SKALNY, Anatoly V.; ASCHNER, Michael; BOBROVNITSKY, Igor P.; CHEN, Pan; TSATSAKIS, Aristidis et al. Environmental and health hazards of military metal pollution. Online. *Environmental research*. 2021, vol. 201, no. 111568, s. 111568. ISSN 0013-9351. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111568>. [cit. 2025-05-01].
- [15] LAWRENCE, Michael J; STEMBERGER, Holly L.J; ZOLDERDO, Aaron J; STRUTHERS, Daniel P a COOKE, Steven J. The effects of modern war and military activities on biodiversity and the environment. Online. *Environmental reviews*. 2015, vol. 23, no. 4, s. 443-460. ISSN 1181-8700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1139/er-2015-0039>. [cit. 2025-05-01].
- [16] BROOMANDI, Parya; GUNEY, Mert; KIM, Jong Ryeol a KARACA, Ferhat. Soil Contamination in Areas Impacted by Military Activities: A Critical Review. Online. *Sustainability*. 2020, vol. 12, no. 21, s. 9002-40. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su12219002>. [cit. 2025-05-01].
- [17] SUMMERS, Jason E. Simulation-based Military Training: An Engineering Approach to Better Addressing Competing Environmental, Fiscal, and Security Concerns. Online. *Journal of the Washington Academy of Sciences*. 2012, vol. 98, no. 1, s. 9-29. ISSN 0043-0439. Dostupné z: <https://www.proquest.com/scholarly-journals/simulation-based-military-training-engineering/docview/1080968279/se-2>. [cit. 2025-05-01].
- [18] ZHU, Dongzi; NUSSBAUM, Nicholas J; KUHNS, Hampden D; CHANG, M.-C. Oliver; SODEMAN, David et al. Real-world PM, NO_x, CO, and ultrafine particle emission factors for military non-road heavy duty diesel vehicles. Online. *Atmospheric environment (1994)*. 2011, vol. 45, no. 15, s. 2603-2609. ISSN 1352-2310. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.032>. [cit. 2025-05-01].
- [19] CLAUSEN, Jay; ROBB, Joe; CURRY, Diane a KORTE, Nic. A case study of contaminants on military ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. Online. *Environmental pollution (1987)*. 2004, vol. 129, no. 1, s. 13-21. ISSN 0269-7491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.10.002>. [cit. 2025-05-01].
- [20] MICHAELOWA, Axel; KOCH, Tobias; CHARRO, Daniel a GAMEROS, Carlos. *Military and Conflict-Related Emissions: Kyoto to Glasgow and Beyond*. <https://doi.org/10.5167/uzh-230045>. Tipping Point North South, 2022. Dostupné z: <https://doi.org/10.5167/uzh-230045>.
- [21] DU, Ke; YUEN, Wangki; WANG, Wei; ROOD, Mark J; VARMA, Ravi M et al. Optical Remote Sensing to Quantify Fugitive Particulate Mass Emissions from Stationary Short-Term and Mobile Continuous Sources: Part II. Field Applications. Online. *Environmental science & technology*. 2011, vol. 45, no. 2, s. 666-672. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es101906v>. [cit. 2025-05-01].
- [22] WANG-SHENG, Lee a TRANG MY, Tran. *Emissions from Military Training: Evidence from Australia*. Online, Working Paper. Bonn: Institute of Labor Economics (IZA), 2024. Dostupné z: <https://hdl.handle.net/10419/295912>. [cit. 2025-05-01].
- [23] GINGHINA, Nicoleta Petrea Raluca; PRETORIAN, Andrada; PETRE, Razvan; BARSAN, Ghita; OTRISAL, Pavel et al. Experimental Survey Regarding the Dangerous Chemical Compounds from Military Polygons that Affect the Military Health and the

- Environment. Online. *Revista de chimie (Bucuresti)*. 2018, vol. 69, no. 7, s. 1640-1644. ISSN 0034-7752. Dostupné z: <https://doi.org/10.37358/rc.18.7.6386>. [cit. 2025-05-01].
- [24] SPARREVIK, Magnus a UTSTØL, Simon. Assessing life cycle greenhouse gas emissions in the Norwegian defence sector for climate change mitigation. Online. *Journal of cleaner production*. 2020, vol. 248, s. 119196. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119196>. [cit. 2025-05-01].
- [25] Univerzita obrany Brno. *TATRA 815-7 PRAM*. Online. In: Armáda ČR. Dostupné z: <https://acr.mo.gov.cz/technika-a-vyzbroj/poz/vbv/tatra-815-7-pram-212255/>. [cit. 2025-05-01].
- [26] GAN, Suyin a NG, Hoon Kiat. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. Online. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2012, vol. 213, s. 295-317. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.005>. [cit. 2025-05-01].
- [27] LAWAL, Abdulazeez T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. Online. *Cogent environmental science*. 2017, vol. 3, no. 1, s. 1339841. ISSN 2331-1843. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>. [cit. 2025-05-01].
- [28] MALLAH, Manthar Ali; CHANGXING, Li; MALLAH, Mukhtiar Ali; NOREEN, Sobia; LIU, Yang et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overreview. Online. *Chemosphere (Oxford)*. 2022, vol. 296, s. 133948-133948. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133948>. [cit. 2025-05-01].
- [29] ABDEL-SHAFY, Hussein I. a MANSOUR, Mona S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Online. *Egyptian journal of petroleum*. 2016, vol. 25, no. 1, s. 107-123. ISSN 1110-0621. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>. [cit. 2025-05-01].
- [30] HUSSAIN, Karishma; HOQUE, Raza R.; BALACHANDRAN, Srinivasan; MEDHI, Subhash; IDRIS, Mohammad Ghaznavi et al. Monitoring and Risk Analysis of PAHs in the Environment. In: *Handbook of Environmental Materials Management*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7_29. Cham: Springer International Publishing, 2019, s. 973-1007. ISBN 3319736442. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7_29.
- [31] REDDY, A. Vijaya Bhaskar; MONIRUZZAMAN, M. a AMINABHAVI, Tejraj M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. Online. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2019, vol. 358, s. 1186-1207. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.205>. [cit. 2025-05-01].
- [32] OTHMAN, Naffisah; ISMAIL, Zaliha; SELAMAT, Mohamad Ikhsan; SHEIKH ABDUL KADIR, Siti Hamimah a SHIBRAUMALISI, Nur Amirah. A Review of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Pollution in the Air: Where and How Much Are We Exposed to? Online. *International journal of environmental research and public health*. 2022, vol. 19, no. 21, s. 13923. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph192113923>. [cit. 2025-05-01].
- [33] MILES, A. Keith; RICCA, Mark A; ANTHONY, Robert G a ESTES, James A. Organochlorine contaminants in fishes from coastal waters west of Amukta Pass, Aleutian Islands, Alaska, USA. Online. *Environmental toxicology and chemistry*. 2009, vol. 28, no. 8, s. 1643-1654. ISSN 0730-7268. Dostupné z: <https://doi.org/10.1897/08-498.1>. [cit. 2025-05-01].
- [34] WEBER, Roland; HEROLD, Christine; HOLLERT, Henner; KAMPHUES, Josef; BLEPP, Markus et al. Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from

- animal origin and the need for their inventory, control and management. Online. *Environmental sciences Europe*. 2018, vol. 30, no. 1, s. 42-42. ISSN 2190-4707. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0166-9>. [cit. 2025-05-01].
- [35] VON HIPPEL, Frank A.; MILLER, Pamela K.; CARPENTER, David O.; DILLON, Danielle; SMAYDA, Lauren et al. Endocrine disruption and differential gene expression in sentinel fish on St. Lawrence Island, Alaska: Health implications for indigenous residents. Online. *Environmental pollution (1987)*. 2018, vol. 234, s. 279-287. ISSN 0269-7491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.054>. [cit. 2025-05-01].
- [36] SCRUDATO, R. J.; CHIARENZELLI, J. R.; MILLER, P. K.; ALEXANDER, C. R.; ARNASON, J. et al. Contaminants at Arctic formerly used defense sites. Online. *Journal of Local and Global Health Science*. 2015, vol. 2012, no. 1. ISSN 2223-0440. Dostupné z: <https://doi.org/10.5339/jlghs.2012.2>. [cit. 2025-05-01].
- [37] ROCQUE, Deborah A. a WINKER, Kevin. Biomonitoring of contaminants in birds from two trophic levels in the North Pacific. Online. *Environmental toxicology and chemistry*. 2004, vol. 23, no. 3, s. 759-766. ISSN 0730-7268. Dostupné z: <https://doi.org/10.1897/03-182>. [cit. 2025-05-01].
- [38] BROWN, Tanya M; SHELDON, Tom A; BURGESS, Neil M a REIMER, Ken J. Reduction of PCB Contamination in an Arctic Coastal Environment: A First Step in Assessing Ecosystem Recovery after the Removal of a Point Source. Online. *Environmental science & technology*. 2009, vol. 43, no. 20, s. 7635-7642. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es900941w>. [cit. 2025-05-01].
- [39] PANDEY, Puneeta a YADAV, Radheshyam. A Review on Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Fate and Distribution. Online. *International Journal of Plant and Environment*. 2018, vol. 4, no. 2, s. 14-26. Dostupné z: <https://doi.org/10.18811/ijpen.v4i02.2>. [cit. 2025-05-01].
- [40] YU, Bian; YUAN, Zhang; YU, Zhou a XUE-SONG, Feng. BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques. Online. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2022, vol. 435, s. 134825. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134825>. [cit. 2025-05-01].
- [41] BOLDEN, Ashley L; KWIATKOWSKI, Carol F a COLBORN, Theo. New Look at BTEX: Are Ambient Levels a Problem? Online. *Environmental science & technology*. 2015, vol. 49, no. 9, s. 5261-5276. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es505316f>. [cit. 2025-05-01].
- [42] LEE, Hwan; LEE, Yoonjin; KIM, Jaeyoung a KIM, Choltae. Field Application of Modified In Situ Soil Flushing in Combination with Air Sparging at a Military Site Polluted by Diesel and Gasoline in Korea. Online. *International journal of environmental research and public health*. 2014, vol. 11, no. 9, s. 8806-8824. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph110908806>. [cit. 2025-05-01].
- [43] WINGFORS, Håkan; HÄGGLUND, Lars; MAGNUSSON, Roger a HÖJER, Karin. Development of Air Sampling Strategies for Monitoring Common Air Pollutants in a Mission Area at Camp Victoria in Kosovo-Stationary vs. Personal Monitoring. Online. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 2009, vol. 6, no. 6, s. 332-340. ISSN 1545-9624. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/15459620902844777>. [cit. 2025-05-01].
- [44] *MolView*. Online. Dostupné z: <https://molview.org/>. [cit. 2025-05-05].
- [45] PAN, Xiaoping; ZHANG, Baohong a COBB, George P. Extraction and analysis of trace amounts of cyclonite (RDX) and its nitroso-metabolites in animal liver tissue using gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD). Online. *Talanta (Oxford)*.

- 2005, vol. 67, no. 4, s. 816-823. ISSN 0039-9140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.006>. [cit. 2025-05-01].
- [46] JOHNSON, Mark S.; HOLLADAY, Steven D.; LIPPENHOLZ, Kelly S.; TENKINS, Jennifer L. a MCCAIN, Wilfred C. Effects of 2,4,6-Trinitrotoluene in a Holistic Environmental Exposure Regime on a Terrestrial Salamander, *Ambystoma tigrinum*. Online. *Toxicologic pathology*. 2000, vol. 28, no. 2, s. 334-341. ISSN 0192-6233. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/019262330002800214>. [cit. 2025-05-01].
- [47] HOMMA-TAKEDA, Shino; HIRAKU, Yusuke; OHKUMA, Yasuhiro; OIKAWA, Shinji; MURATA, Mariko et al. 2,4,6-Trinitrotoluene-induced Reproductive Toxicity via Oxidative DNA Damage by its Metabolite. Online. *Free radical research*. 2002, vol. 36, no. 5, s. 555-566. ISSN 1071-5762. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10715760290025933>. [cit. 2025-05-01].
- [48] LI, Kai; CHRISTENSEN, Erik R; VAN CAMP, Ryan P a IMAMOGLU, Ipek. PAHs in Dated Sediments of Ashtabula River, Ohio, USA. Online. *Environmental science & technology*. 2001, vol. 35, no. 14, s. 2896-2902. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es001790f>. [cit. 2025-05-01].
- [49] KALLENBORN, Roland; HALSALL, Crispin; DELLONG, Maud a CARLSSON, Pernilla. The influence of climate change on the global distribution and fate processes of anthropogenic persistent organic pollutants. Online. *Journal of environmental monitoring*. 2012, vol. 14, no. 11, s. 2854-2869. ISSN 1464-0325. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c2em30519d>. [cit. 2025-05-01].
- [50] OLKOWSKA, Ewa; RUMAN, Marek; POLKOWSKA, Żaneta a GÖKTÜRK, Sinem. Occurrence of Surface Active Agents in the Environment. Online. *Journal of analytical methods in chemistry*. 2014, vol. 2014, no. 2014, s. 1-15. ISSN 2090-8865. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2014/769708>. [cit. 2025-05-01].
- [51] GEROFKE, Antje; KÖMP, Peter a MCLACHLAN, Michael S. Bioconcentration of persistent organic pollutants in four species of marine phytoplankton. Online. *Environmental toxicology and chemistry*. 2005, vol. 24, no. 11, s. 2908-2917. ISSN 0730-7268. Dostupné z: <https://doi.org/10.1897/04-566R.1>. [cit. 2025-05-01].
- [52] BERROJALBIZ, Naiara; LACORTE, Silvia; CALBET, Albert; SAIZ, Enric; BARATA, Carlos et al. Accumulation and Cycling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Zooplankton. Online. *Environmental science & technology*. 2009, vol. 43, no. 7, s. 2295-2301. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es8018226>. [cit. 2025-05-01].
- [53] SINGH, S. K. a HARITASH, A. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation. Online. *International journal of environmental science and technology (Tehran)*. 2019, vol. 16, no. 10, s. 6489-6512. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02414-3>. [cit. 2025-05-01].
- [54] GHOSAL, Debajyoti; GHOSH, Shreya; DUTTA, Tapan K. a AHN, Youngho. Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. Online. *Frontiers in microbiology*. 2016, vol. 7, s. 1369. ISSN 1664-302X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01369>. [cit. 2025-05-01].
- [55] ZAHED, Mohammad Ali; SALEHI, Samira; KHOEI, Mahtab Akbarzadeh; ESMAEILI, Pedram a MOHAJERI, Leila. Risk assessment of Benzene, Toluene, Ethyl benzene, and Xylene (BTEX) in the atmospheric air around the world: A review. Online. *Toxicology in vitro*. 2024, vol. 98, s. 105825-105825. ISSN 0887-2333. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2024.105825>. [cit. 2025-05-01].
- [56] SHIN, Ho-sang. Determination of MTBE, TBA and BTEX in Soil by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Online. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2012, roč. 33, č. 5, s. 1693-1698. ISSN 0253-2964. [cit. 2025-05-01].

- [57] HAWTHORNE, Steven B; POPPENDIECK, Dustin G; GRABANSKI, Carol B a LOEHR, Raymond C. PAH Release during Water Desorption, Supercritical Carbon Dioxide Extraction, and Field Bioremediation. Online. *Environmental science & technology*. 2001, vol. 35, no. 22, s. 4577-4583. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es010771i>. [cit. 2025-05-01].
- [58] DONALD, Carey E. a ANDERSON, Kim A. Assessing soil-air partitioning of PAHs and PCBs with a new fugacity passive sampler. Online. *The Science of the total environment*. 2017, vol. 596-597, s. 293-302. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.095>. [cit. 2025-05-01].
- [59] CACHADA, Anabela; PEREIRA, Maria Eduarda; FERREIRA DA SILVA, Eduardo a DUARTE, Armando Costa. Sources of potentially toxic elements and organic pollutants in an urban area subjected to an industrial impact. Online. *Environmental monitoring and assessment*. 2012, vol. 184, no. 1, s. 15-32. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1943-8>. [cit. 2025-05-01].
- [60] BANDH, Cecilia; BJÖRKLUND, Erland; MATHIASSEN, Lennart; NÄF, Carina a ZEBÜHR, Yngve. Comparison of Accelerated Solvent Extraction and Soxhlet Extraction for the Determination of PCBs in Baltic Sea Sediments. Online. *Environmental science & technology*. 2000, vol. 34, no. 23, s. 4995-5000. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es991064g>. [cit. 2025-05-05].
- [61] ZHOU, You-ya; YU, Ji-fang; YAN, Zeng-guang; ZHANG, Chao-yan; XIE, Ya-bo et al. Application of portable gas chromatography-photo ionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in soils. Online. *Environmental monitoring and assessment*. 2013, vol. 185, no. 4, s. 3037-3048. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2771-1>. [cit. 2025-05-01].
- [62] DALVAND, Kolsoum a GHIASVAND, Alireza. Simultaneous analysis of PAHs and BTEX in soil by a needle trap device coupled with GC-FID and using response surface methodology involving Box-Behnken design. Online. *Analytica chimica acta*. 2019, vol. 1083, s. 119-129. ISSN 0003-2670. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.063>. [cit. 2025-05-01].
- [63] HAWTHORNE, Steven B a MILLER, David J. Evidence for Very Tight Sequestration of BTEX Compounds in Manufactured Gas Plant Soils Based on Selective Supercritical Fluid Extraction and Soil/Water Partitioning. Online. *Environmental science & technology*. 2003, vol. 37, no. 16, s. 3587-3594. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es020899f>. [cit. 2025-05-01].
- [64] FABBRI, Daniele; ROMBOLÀ, Alessandro G.; TORRI, Cristian a SPOKAS, Kurt A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil. Online. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2013, vol. 103, s. 60-67. ISSN 0165-2370. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.003>. [cit. 2025-05-01].
- [65] SUMAN, Swapnil; SINHA, Alok a TARAFDAR, Abhrajyoti. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. Online. *The Science of the total environment*. 2016, vol. 545-546, s. 353-360. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.061>. [cit. 2025-05-01].
- [66] LARSSON, Maria; HAGBERG, Jessika; ROTANDER, Anna; VAN BAVEL, Bert a ENGWALL, Magnus. Chemical and bioanalytical characterisation of PAHs in risk assessment of remediated PAH-contaminated soils. Online. *Environmental science and pollution research international*. 2013, vol. 20, no. 12, s. 8511-8520. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1787-6>. [cit. 2025-05-01].

- [67] ŠEVČÍK, JIŘÍ G.K. a ČÁSLAVSKÝ, JOSEF. Organická analýza. In: *Organická analýza*. Český Těšín Helán Václav: 2 THETA, 2022.
- [68] KLOUDA, PAVEL. Moderní analytické metody. In: *Moderní analytické metody*. Ostrava: Klouda Pavel, 2003, s. 10–25.
- [69] DOLAN, Julia A; NEWMAN, Reta a STAUFFER, Eric. Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In: *Fire Debris Analysis*. <https://doi.org/10.1016/b978-012663971-1.50012-9>. United States: Elsevier, 2008, s. 1-1. ISBN 9780126639711. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/b978-012663971-1.50012-9>.
- [70] KARLÍČEK, ROLF a , UNIVERZITA KARLOVA. Analytická chemie pro farmaceuty. In: *Analytická chemie pro farmaceuty*. Praha: Karolinum, 2001, s. 272–275.
- [71] HARVEY, David. *Modern analytical chemistry*. McGraw Hill, 2000. ISBN 0072375477.
- [72] PARKIN, Mark C. a BRAILSFORD, Alan. Mass Spectrometry. Online. In: *Analytical Techniques in Forensic Science*. 2021, s. 219–265. ISBN 9781119373421. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/9781119373421.ch10](https://doi.org/10.1002/9781119373421.ch10). [cit. 2025-05-01].
- [73] URBAN, Pawel L. Quantitative mass spectrometry: an overview. Online. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2016, s. 5. ISSN 1364-503X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0382>. [cit. 2025-05-01].
- [74] GROSS, Jürgen H. *Mass spectrometry: a textbook*. Berlin: Springer, 2004. ISBN 3-540-40739-1.
- [75] BALSEIRO-ROMERO, M.; CHAVES-PADÍN, R. a MONTERROSO, C. Desenvolvimento e otimização da extração headspace e microextração headspace em fase sólida para determinação de compostos voláteis de combustíveis em amostras ambientais. Online. *Spanish Journal of Soil Science*. 2016, vol. 6, no. 3, s. 230–243. ISSN 22536574. Dostupné z: [doi:10.3232/SJSS.2016.V6.N3.05](https://doi.org/10.3232/SJSS.2016.V6.N3.05). [cit. 2025-05-01].
- [76] BUDDHADASA, Saman C; BARONE, Sebastion; GIBSON, Elizabeth; BIGGER, Stephen W. a ORBELL, John D. Method Dependency in the Measurement of BTEX Levels in Contaminated Soil. Online. *Journal of soils and sediments*. 2002, vol. 2, no. 3, s. 137-142. ISSN 1439-0108. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02988465>. [cit. 2025-05-01].
- [77] HLAVÁČOVÁ, Josefína. *Analýza organických látek v systému půda-biouhel-salát*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2023.
- [78] BOČÁN, David. *Charakterizace organických látek v biouhlu a jejich uvolňování v půdním ekosystému*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2022.
- [79] HUANG, P.; GONG, S. L.; ZHAO, T. L.; NEARY, L. a BARRIE, L. A. GEM/POPs: a global 3-D dynamic model for semi-volatile persistent organic pollutants – Part 2: Global transports and budgets of PCBs. Online. *Atmospheric chemistry and physics*. 2007, vol. 7, no. 15, s. 4015-4025. ISSN 1680-7324. Dostupné z: <https://doi.org/10.5194/acp-7-4015-2007>. [cit. 2025-05-01].
- [80] WANG, Ruwei; LIU, Guijian; CHOU, Chen-lin; LIU, Jingjing a ZHANG, Jiamei. Environmental Assessment of PAHs in Soils Around the Anhui Coal District, China. Online. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 2010, vol. 59, no. 1, s. 62-70. ISSN 0090-4341. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00244-009-9440-6>. [cit. 2025-05-01].
- [81] HYUKSOO, Yang; IM SOON, Kim; SEON-HONG, Kang; YOON YOUNG, Chang; SEHKYU, Park et al. A Study on Remediation Methods of Contaminated Soils at Former Military Bases. Online. *Korean Chemical Engineering Research*. 2014, roč. 52, č. 5, s.

- 647-651. ISSN 2233-9558. Dostupné z: <https://doi.org/10.9713/kcer.2014.52.5.647>. [cit. 2025-05-01].
- [82] TAOK, Adewale Adedosu; OKANLAWON, John Ajibade; ADENIYI, Kayode Omotayo; HALEEMA, Omolola Adedosu a IDRIS, Mufutau. Concentration Assessment And Source Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In Soil And Crops of The Agro-Industrial Tobacco Production Area of Igboho, Nigeria. Online. 2021, s. 1-18. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-509414/v1>. [cit. 2025-05-01].
- [83] Vyhláška č. 153/2016 Sb.: Vyhláška o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. In: . 2016, 59/2016.
- [84] SNYDER, Robert; WITZ, Gisela a GOLDSTEIN, Bernard D. The Toxicology of Benzene. Online. *Environmental health perspectives*. 1993, vol. 100, s. 293-306. ISSN 0091-6765. Dostupné z: <https://doi.org/10.1289/ehp.93100293>. [cit. 2025-05-05].
- [85] *Metodický pokyn MŽP: INDIKÁTORY ZNEČIŠTĚNÍ*. Online. In: Ministerstvo životního prostředí. 2013. Dostupné z: https://mzp.gov.cz/system/files/2024-09/OES-MZP_%20Indikator-%20znecistení-akt-2013-20140318_0.pdf. [cit. 2025-05-05].

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky
VOC	těkavé organické látky
PM	Pevné částice
USEPA	Agentura Spojených států pro ochranu životního prostředí
TNT	Trinitrotoluen
RDX	Hexogen
HMX	Oktogen
PCBs	Polychlorované bifenyly
PFAS	Per- a polyfluoralkylové látky
POPs	Perzistentní organické polutanty
BTEX	Benzen, toluen, etylbenzen, isomery xylenu (ortho-, meta-, para-)
SPME	Mikroextrakce na pevné fázi
NTD	Needle-Trap Device
SFE	Superkritická fluidní extrakce
PSE	Extrakce rozpouštědlem za zvýšeného tlaku a teploty
GC/MS	Plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií
GC/FID	Plynová chromatografie spojená plamenovým ionizačním detektorem
LOQ	limit kvantifikace
LOD	limit detekce
CE	kolizní energie
ASE	Accelerated Solvent Extraction

8 PŘÍLOHY

Data z měření PAHs, která jsou v diplomové práci prezentována v grafech, jsou uvedena v následujících tabulkách. Je zde uvedena koncentrace v ng/g a směrodatná odchylka.

Hodnoty koncentrací všech vzorků změřených na skupinu těkavých látek jsou rovněž uvedeny v tabulce.

V tabulkách byly použity dvě zkratky, pokud je koncentrace pod limitem detekce je zde zkratka n.d. (not detected), jestliže je koncentrace nad limitem detekce ale pod limitech kvantifikace je zde použita zkratka LOD

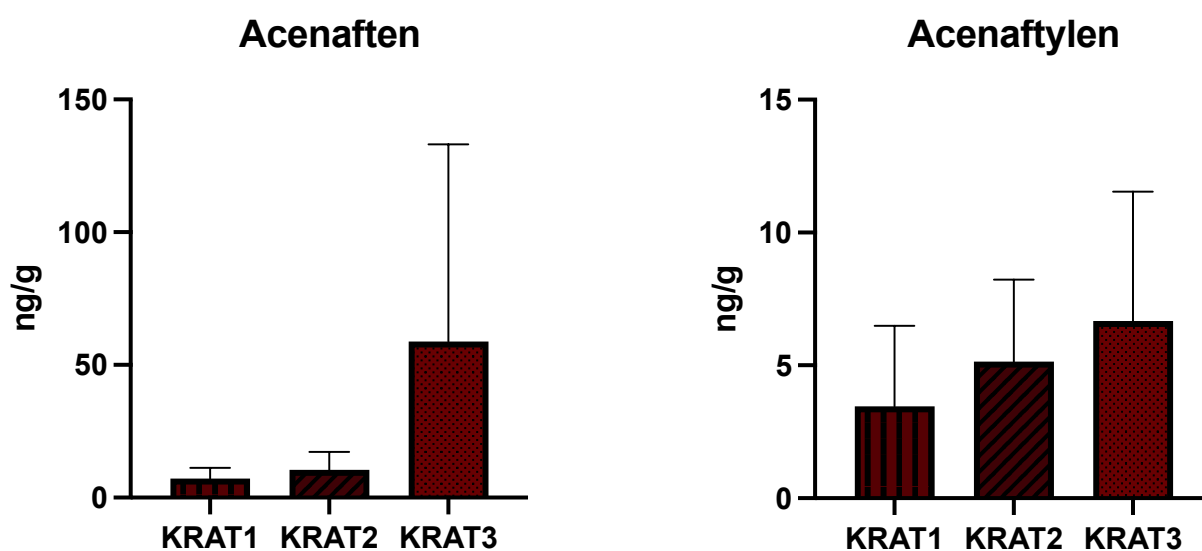
Příloha 1: Koncentrace jednotlivých analytů ze skupiny těkavé látky: Část první

	Benzen	Toluen	Xylen-o
B1	70,7	n.d.	n.d.
B13	234,0	n.d.	n.d.
B14	n.d.	n.d.	n.d.
B4	96,0	n.d.	n.d.
B6	50,2	n.d.	n.d.
B7	279,2	n.d.	n.d.
B8	596,1	n.d.	n.d.
B9	1001,6	n.d.	n.d.
BOD1	n.d.	n.d.	n.d.
BOD2	LOD	n.d.	n.d.
BOD4	n.d.	n.d.	n.d.
BOD5	514,4	LOD	n.d.
BOD6	710,5	58,9	n.d.
BOD7	542,1	126,3	141,4
BOD8	LOD	LOD	n.d.
BOD9	401,5	75,3	n.d.

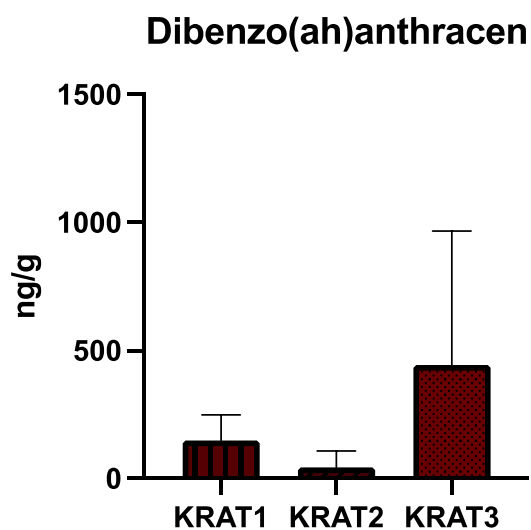
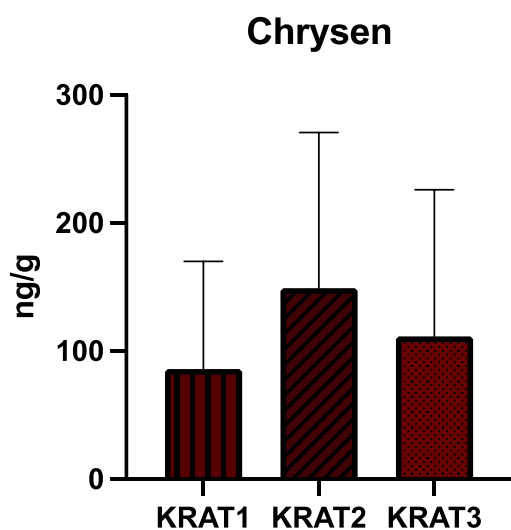
Příloha 2: Koncentrace jednotlivých analytů ze skupiny těkavé látky: Část druhá

	Benzen	Toluen	Xylen-o
KRAT 21	309,2	LOD	148,0
KRAT 23	389,7	83,3	220,1
KRAT11	LOD	53,0	n.d.
KRAT12	LOD	n.d.	n.d.
KRAT13	1525,2	n.d.	n.d.
KRAT14	n.d.	n.d.	n.d.
KRAT16	LOD	n.d.	n.d.
KRAT17	LOD	n.d.	n.d.
KRAT21	1838,3	62,5	n.d.
KRAT24	654,7	140,0	466,9
KRAT25	LOD	n.d.	n.d.
KRAT26	801,5	222,9	551,7
KRAT27	303,1	n.d.	n.d.
KRAT31	665,3	77,7	122,2
KRAT32	270,2	n.d.	99,6
KRAT34	163,0	n.d.	n.d.
LESO2	n.d.	n.d.	n.d.
MIN1	111,2	n.d.	n.d.
MIN3	224,4	n.d.	n.d.
MIN4	387,9	n.d.	n.d.
MIN6	268,2	n.d.	n.d.

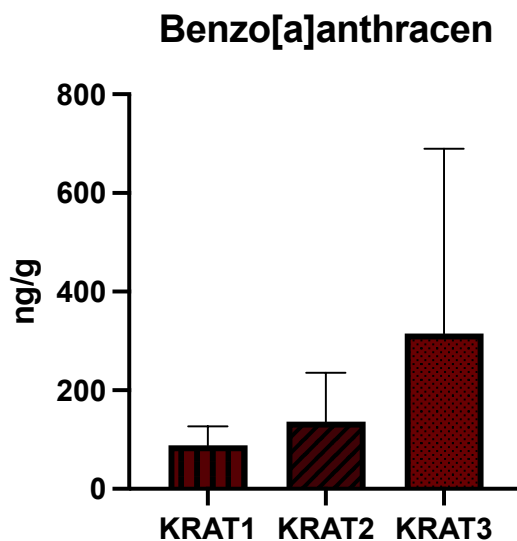
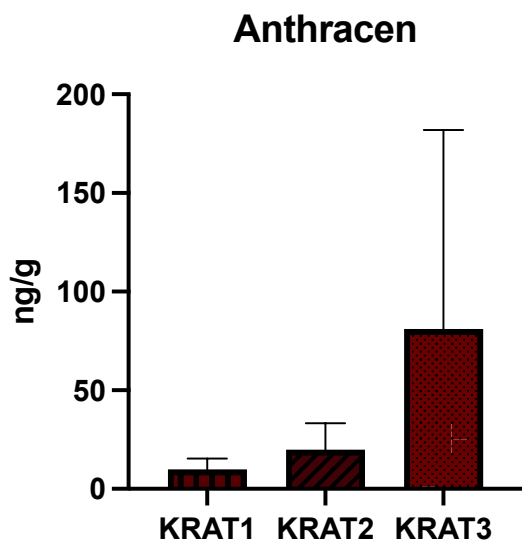
Příloha 3: Statistické zpracování mezi jednotlivými krátery



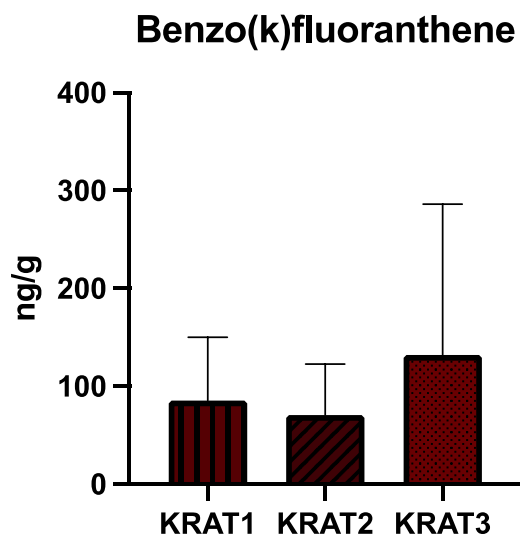
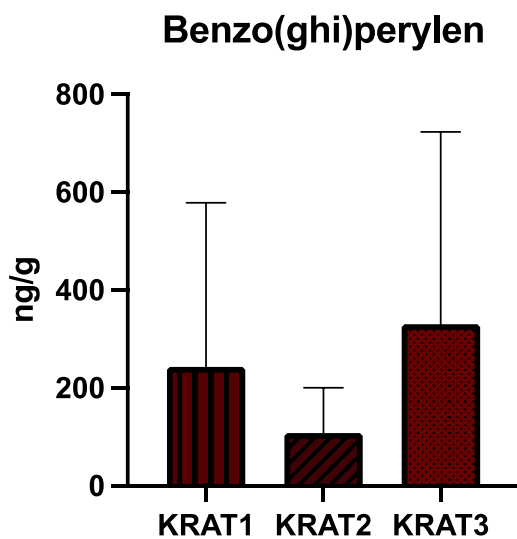
Příloha 4: Statistické zpracování mezi jednotlivými krátery



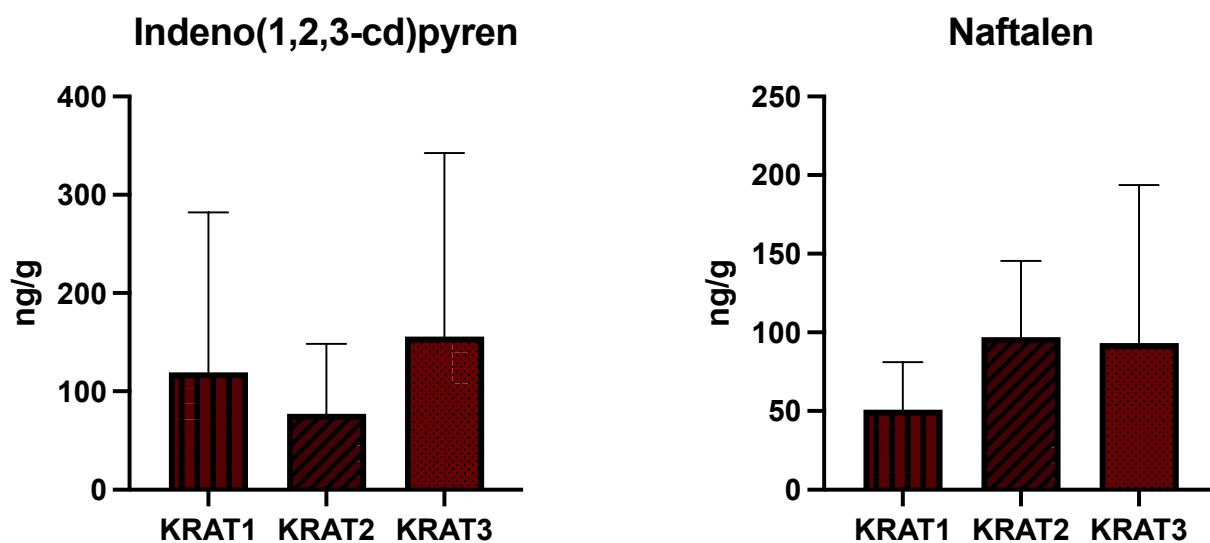
Příloha 5: Statistické zpracování mezi jednotlivými krátery



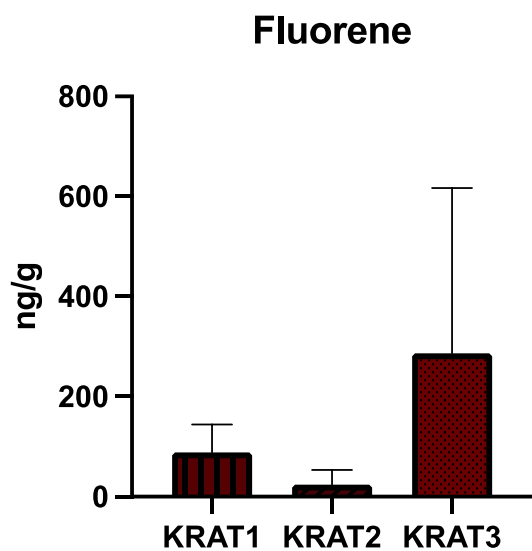
Příloha 6: Statistické zpracování mezi jednotlivými krátery



Příloha 7: Statistické zpracování mezi jednotlivými krátery



Příloha 8: Statistické zpracování mezi jednotlivými krátery



Příloha 9: Koncentrace jednotlivých analytů ve skupině Kráter 1

	KRAT11	KRAT12	KRAT13	KRAT14	KRAT15	KRAT16	KRAT17	KRAT18	KRAT19
Acenaften	n.d.	3±2	11,9±2,7	8,4±2,4	2,07±0,55	12±17	6,7±3,6	LOD	5,5±1,1
Acenaftýlen	n.d.	1,34±0,26	10±0,81	4,69±0,61	1,92±0,43	4,83±0,5	1,33±0,72	1,034±0,095	2,51±0,32
Anthracen	n.d.	5,6±2,7	20,3±5,3	14,9±2,8	7,8±2,3	8,7±1,7	8,8±5,3	3,14±0,47	10,1±1
Benzo[a]anthracen	n.d.	57±21	90±22	138±22	101±54	57,2±6,7	115±49	23,1±6,6	122,6±7,6
Benzo(a)pyren	n.d.	89±33	88±17	134±23	208±80	60±4,7	750±350	44,3±8,1	229±10
Benzo(b)fluoranthen	n.d.	164±46	150±12	201±32	241±85	82±11	720±230	48,2±8,9	393±32
Benzo(ghi)perýlen	n.d.	44,1±7,5	123±24	143±24	211±78	54±10	1050±490	43,4±3,6	276±33
Benzo(k)fluoranthen	n.d.	68±16	57,2±3,7	78±11	93±33	31,6±4,8	229±76	21,3±3,9	106,2±2,5
Dibenzo(ah)anthracen	n.d.	70±19	46±6,4	52,1±8,2	79±30	33,4±4,4	290±140	28±2	93±15
Fluoranthen	n.d.	n.d.	201±41	277±53	158±74	104,8±4,7	150±56	32±11	269±27
Fluoren	n.d.	159±54	16,2±2	9,4±2,2	3,04±0,66	4,56±0,84	2,5±1,2	2,34±0,15	4,96±0,45
Chrysen	n.d.	4±1,3	113±16	160±20	96±34	65,3±10	109±45	20,3±3,5	143,7±9,2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	n.d.	35±9,6	57±11	65±12	109±42	26,1±3,7	510±240	22,8±1,7	129±11
Naftalen	n.d.	24,9±8	106,3±3,3	53,5±6,5	63±76	34±3,2	73±43	10,8±2,9	42,4±8,5
Fenanthren	n.d.	49±12	190±16	118±16	52,3±8,5	69,7±6,1	38±16	24,4±3,1	75±4,5
Pyren	n.d.	330±130	140±41	231±58	310±120	79±2,6	750±220	39±19	530±130

Příloha 10: Koncentrace jednotlivých analytů ve skupině Kráter 2

	KRAT21	KRAT22	KRAT23	KRAT24	KRAT25	KRAT26	KRAT27
Acenaften	13,7±2	11,4±2,2	4,6±2,4	23,3±3,3	3,5±2,7	8,8±1,3	7,76±0,6
Acenaftýlen	3,16±0,3	5,46±0,95	1,56±0,14	9,73±0,79	1,8±1,5	6,6±1,7	7,64±0,46
Anthracen	22,6±1,8	22,3±2,5	11,2±5,3	46,97±0,79	5,5±3,7	16±3,6	14,5±1,2
Benzo[a]anthracen	94±10,9	86±20	154±56	348±55	47±27	122±74	100,1±7,3
Benzo(a)pyren	111±12	70±15	n.d.	372±91	80±33	48,5±5,3	109±11
Benzo(b)fluoranthén	120±10,8	118,9±2,1	n.d.	462±83	123±25	134±75	126±14
Benzo(ghi)perýlen	92±12	48,7±4,6	n.d.	292±70	75±23	44±20	94±12
Benzo(k)fluoranthén	48,7±8	43,8±7	n.d.	177±28	47±16	59±36	50,4±5,7
Dibenzo(ah)anthracen	89±11,4	95±14	203±75	388±60	57±28	180±120	36,6±2,7
Fluoranthén	17,4±2	8,3±2,1	n.d.	56±31	10,9±4,7	6±3,7	170±8,9
Fluoren	176±30	215±42	890±630	616±61	94±51	270±130	13,7±1
Chrysen	12,39±0,6	15,15±0,28	5±2,1	23,2±2	4,1±2,8	19,5±3,7	88,9±4,8
Indeno(1,2,3-cd)pyren	74±10,4	36,4±3,2	n.d.	219±57	58±18	32,5±8,9	43,3±5,3
Naftalen	53±11,4	93±21	n.d.	158±67	46±44	153±72	79±12
Fenanthren	133±14	157,9±7,9	85±34	274,4±4,1	43±25	153±23	84,5±7,5
Pyren	172±10,9	204±51	n.d.	633±70	160±32	158±48	167±22

Příloha 11: Koncentrace jednotlivých analytů ve skupině Kráter 3

	KRAT31	KRAT32	KRAT33	KRAT34
Acenaften	140±100	n.d.	27±30	5,7±2
Acenaftýlen	12±2,8	n.d.	5,59±0,47	2,43±0,28
Anthracen	200±130	n.d.	38±42	9,4±3,8
Benzo[a]anthracen	740±490	n.d.	150±140	52±16
Benzo(a)pyren	690±400	n.d.	140±130	56,4±8,4
Benzo(b)fluoranthén	640±350	n.d.	140±100	54±11
Benzo(ghi)perýlen	780±490	n.d.	150±130	59±11
Benzo(k)fluoranthén	310±180	n.d.	62±48	25,7±4
Dibenzo(ah)anthracen	240±140	n.d.	59±39	32,5±3,3
Fluoranthén	1040±600	n.d.	220±180	71±21
Fluoren	95±53	n.d.	21±19	5,8±2,2
Chrysen	660±480	n.d.	150±130	48±12
Indeno(1,2,3-cd)pyren	370±220	n.d.	69±58	28,7±4,6
Naftalen	208±81	n.d.	49±21	22,8±1,8
Fenanthren	750±330	n.d.	160±130	54±16
Pyren	730±360	n.d.	150±120	44±14

Příloha 12: Koncentrace jednotlivých analytů v místě před vznikem kráteru

	B1	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B13
Acenaften	9,4±1,9	24±13	44±68	4,5±1,5	22±11	3,2±0,65	1,85±0,43	6,1±2,1	1,9±1,1
Acenaftýlen	5,36±0,37	6,91±0,46	5±1,7	3,4±1,1	3,61±0,89	2,52±0,98	LOD	3,39±0,35	1,04±0,21
Anthracen	13,8±3,4	53±41	110±180	9,2±2,2	18±12	3,92±0,99	3,9±1,2	11,2±4,7	1,7±1
Benzo[a]anthracen	136±27	340±180	570±850	84±18	154±57	39,1±7,8	49,2±8,9	128±40	21±13
Benzo(a)pyren	232±53	470±240	900±1300	112±24	223±71	99±15	125±21	296±77	95±46
Benzo(b)fluoranthén	297±49	500±190	720±850	142±24	215±51	127±15	138±18	396±64	114±40
Benzo(ghi)perýlen	391±94	720±310	1200±1600	167±30	390±110	151±17	191±28	520±110	171±68
Benzo(k)fluoranthén	110±21	203±93	370±480	55±10	104±26	49,9±8,8	58,6±2,9	89±18	48±22
Dibenzo(ah)anthracen	78±25	141±54	290±400	43,5±8,4	89±26	39,6±3,3	44,4±5,1	150±29	39±14
Fluoranthén	290±43	690±330	1100±1500	186±35	282±95	83±14	94±15	264±70	42±20
Fluoren	7,68±0,91	25±17	53±82	4,74±0,86	19±12	3,07±0,36	1,6±0,43	4,4±1,7	1,02±0,42
Chrysen	165±21	360±160	500±690	103±17	157±47	47,7±7,5	52,9±8,3	155±32	25±11
Indeno(1,2,3-cd)pyren	277±57	480±200	760±960	116±20	249±69	110±11	130±19	280±56	117±39
Naftalen	26,6±8	22,8±3,7	39±24	29±15	16,5±5,9	13,1±4,4	7,1±1,1	19,3±9,9	11,3±9,7
Fenanthren	95±14	260±180	490±740	92±16	111±58	33,2±5,3	25,2±3,5	61±19	13±4,4
Pyren	266±54	560±300	1100±1500	166±54	214±72	127±26	156±11	358±99	110±51

Příloha 13: Koncentrace jednotlivých analytů ve vzorcích z trajektorie střelby

	BOD1	BOD2	BOD3	BOD4	BOD5	BOD6	BOD7	BOD8	BOD9
Acenaften	1,51±0,2	1,1±0,31	LOD	LOD	4±3,4	5,3±1	4,9±1,9	33±24	3,7±1,7
Acenaftýlen	1,379±0,086	1,52±0,13	LOD	LOD	LOD	6,01±0,19	1,39±0,32	4,6±1,5	2,07±0,19
Anthracen	3,08±0,11	2,84±0,37	1,89±0,38	1,35±0,29	1,64±0,17	12±3,3	8,4±2,7	64±40	7,8±2,1
Benzo[a]anthracen	39,9±3,7	25±3,5	21,2±4,9	16,9±6,5	11,1±1	210±150	122±30	530±320	102±33
Benzo(a)pyren	96,3±8,5	119±31	89±40	40,8±8,8	155±66	630±560	430±160	1120±710	306±89
Benzo(b)fluoranthén	128,3±7,6	163±41	138±60	89±18	330±150	710±490	430±170	900±510	388±88
Benzo(ghi)perýlen	210±33	298±64	197±80	78±14	480±240	1130±890	760±280	1380±850	620±120
Benzo(k)fluoranthén	31,6±1,4	48±11	40±15	19,1±2,1	97±48	200±150	134±49	250±140	89±28
Dibenzo(ah)anthracen	75,3±5,6	107±24	67±13	43,7±4	119±66	290±260	190±61	400±230	177±34
Fluoranthén	72,8±3,6	54,7±7,4	39,6±7,1	39,2±7,2	25,9±1,8	278±81	174±51	720±410	171±43
Fluoren	1,95±0,21	1,61±0,21	LOD	LOD	LOD	7,35±0,74	3,7±1	25±14	3,64±0,79
Chrysen	47,2±4,9	34,2±9,2	25,9±4,2	28,7±4,7	16,69±0,75	220±130	114±18	430±240	113±26
Indeno(1,2,3-cd)pyren	116±14	154±30	99±40	42,4±6,6	230±110	560±430	380±140	710±430	306±61
Naftalen	9,6±1,7	10,9±1,1	4,5±3,2	7,9±0,56	11,01±0,74	52,9±9,9	8,9±2,6	50±24	22,3±4,6
Fenanthren	22,7±3	19,4±1,5	11,9±2	15,7±1,3	10,55±0,82	84,8±9,9	39±11	200±120	55,9±5,3
Pyren	98,7±7,5	146±33	103±42	69,2±9,9	262±92	490±210	400±160	1020±560	355±93

Příloha 14: Koncentrace jednotlivých analytů v místě, kde byly umístěny minomety

	MIN1	MIN2	MIN3	MIN4	MIN5	MIN6
Acenaften	8,2±1,4	2,95±0,89	LOD	3,8±2,9	LOD	2,5±1
Acenaftylen	3,28±0,58	1,21±0,31	1,58±0,95	3,1±2,4	1,28±0,46	2,35±0,72
Anthracen	7±2,1	2,06±0,14	1,92±0,25	14±11	1,88±0,42	5,8±2,4
Benzo[a]anthracen	60±17	33,3±4	32,7±6,8	220±160	21,5±4,7	76±24
Benzo(a)pyren	152±36	131±29	90±15	460±300	73±18	210±83
Benzo(b)fluoranthren	176±36	167±28	119±15	360±200	110±23	264±78
Benzo(ghi)perylene	205±69	259±50	139±24	540±360	126±41	330±140
Benzo(k)fluoranthren	69±17	69±10	46,6±5,7	180±120	40±12	104±34
Dibenzo(ah)anthracen	44,6±7,3	59,9±8	34,6±7,4	104±64	37,9±4,9	63±20
Fluoranthren	118±23	63,9±3,6	62,2±8,4	340±260	61±14	171±41
Fluoren	5,6±1,2	1,92±0,44	0,544±0,027	2,7±1,7	LOD	3±1,5
Chrysen	66±16	41,1±3,8	37,9±5,9	160±110	31,6±4,9	87±23
Indeno(1,2,3-cd)pyren	148±40	181±39	97±13	370±250	96±30	217±84
Naftalen	26,1±6,3	6,7±1,5	8±5,7	72±23	11±1,9	15,8±5,9
Fenanthren	55,1±9,7	20,3±1,1	15,7±1,5	50±27	19,6±3,8	51±20
Pyren	207±38	146±15	84±68	540±390	116±38	303±95

Příloha 15: Koncentrace jednotlivých analytů ve vzorcích z přilehlého lesa

	LES01	LES02
Acenaften	1,14±0,11	3,3±1,7
Acenaftýlen	1,52±0,27	4,5±4,2
Anthracen	1,51±0,14	3,27±0,69
Benzo[a]anthracen	18,5±1,4	44,5±6,6
Benzo(a)pyren	171,6±4,4	111,5±3,3
Benzo(b)fluoranthén	290±25	158,3±6
Benzo(ghi)perýlen	401±12	227±12
Benzo(k)fluoranthén	105,4±7,9	62,9±4,5
Dibenzo(ah)anthracen	84,7±4,4	49,2±1,2
Fluoranthén	48,2±4,5	123±12
Fluoren	1,31±0,19	2,98±0,13
Chrysen	27,2±1,6	62,5±4,9
Indeno(1,2,3-cd)pyren	237,4±8,3	140,1±5,6
Naftalen	9,3±1,3	9,7±1,3
Fenanthren	15,3±1,3	30,2±1,7
Pyren	233±18	152,9±3,8