

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**  
**Ústav pro životní prostředí**

Ekologie a ochrana prostředí  
Ochrana životního prostředí



**Bc. Markéta Poslušná**

Analýza organických polutantů a mikropolutantů ve skládkových vodách

Analysis of organic pollutants and micropollutants in landfill leachates

Diplomová práce

Vedoucí práce: prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D., DSc.

Konzultant: RNDr. Jaroslav Semerád, Ph.D.

Praha, 2023

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 14. 8. 2023

Bc. Markéta Poslušná

### **Poděkování**

Ráda bych poděkovala především mému školiteli, prof., RNDr. Tomáš Cajthaml Ph.D., DSc. stejně jako mému konzultantovi RNDr. Jaroslavovi Semerádovi Ph.D., za jejich odborné vedení, cenné rady a připomínky při zpracování této diplomové práce.

# Obsah

Obsah.....	4
Abstrakt .....	6
Abstract .....	7
1 ÚVOD .....	8
2 SEZNAM ZKRATEK.....	9
3 TEORETICKÝ ÚVOD .....	11
3.1 Skládky.....	11
3.1.1 Technologie skládek.....	12
3.2 Organické polutanty .....	16
3.2.1 Polychlorované bifenyly.....	16
3.2.1.1 Legislativní limity PCB.....	18
3.2.1.2 Přítomnost PCB ve skládkových vodách.....	19
3.2.2 Farmaka a produkty osobní péče.....	20
3.2.2.1 Legislativní limity PPCP .....	22
3.2.2.2 Přítomnost PPCP ve skládkových vodách.....	23
3.2.3 Perfluorované a polyfluorované látky .....	24
3.2.3.1 Legislativní limity PFAS.....	26
3.2.3.2 Přítomnost PFAS ve skládkových vodách.....	26
3.2.4 Osud organických polutantů a mikropolutantů v životním prostředí .....	27
4 CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY .....	30
5 METODICKÁ ČÁST.....	31
5.1 Materiál a metody.....	31
5.1.1 Použitý materiál a chemikálie .....	31
5.1.2 Přístrojové vybavení.....	31
5.1.3 Použité standardy.....	32
5.2 Popis lokalit.....	35
5.3 Použité metody.....	36
5.3.1 Extrakce pevnou fází C18 (Disky ENVITM–18) pro stanovení koncentrace PCB .....	36
5.3.2 Extrakce pevnou fází Oasis (Kolonky HLB) pro stanovení koncentrace PPCP, PFAS	37
5.3.3 Extrakce pevných matic za zvýšené teploty a tlaku (ASE).....	38
5.3.4 Detekce PCB plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (GC/MS).....	38
5.3.5 Detekce PFAS vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií s tandemovou hmotnostní detekcí (HPLC–MS/MS).....	40
5.3.6 Detekce PPCP kapalinovou chromatografií s hmotnostní detekcí (HPLC–MS/MS)....	43
6 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	47
6.1 Stanovení koncentrace PFAS ve skládkových vodách v České republice .....	47
6.2 Stanovení koncentrace PFAS ve skládkových vodách v Dánsku.....	49

6.3	Stanovení koncentrace PPCP ve skládkových vodách v České republice .....	52
6.4	Stanovení koncentrace PPCP ve skládkových vodách v Dánsku.....	53
6.5	Stanovení koncentrace PCB ve skládkových vodách a sedimentu.....	55
7	Závěr.....	58
8	Seznam literatury.....	60

## Abstrakt

Stanoveným cílem této diplomové práce byla kvantitativní a kvalitativní analýza relevantních organických polutantů a mikropolutantů v českých a dánských skládkových vodách. Byly odebrány bodové odběry kapalných a pevných vzorků (sedimentů) z jímek skládkových vod nebo z jejich blízkého okolí. Sedimenty byly odebírány pouze u českých skládek. Vzorky dánských a českých skládkových vod byly následně srovnávány mezi sebou vzhledem k jejich odlišné historii. Bylo zjištěno, že české skládkové vody obsahují vyšší koncentrace detekovaných organických polutantů než v Dánsku. Detekované koncentrace pro sumu 21 PFAS se ve skládkových vodách pohybovaly od 956,5–11 011,3 ng/l pro vzorky českých skládkových vod. Naměřené koncentrace sumy 14 PFAS byly v rozmezí od 414,5 po 2 589,3 ng/l pro vzorky z dánských skládkových vod. Koncentrace v českých skládkových vodách pro sumu 24 PPCP se pohybovaly od 131,3 po 27 471,4 ng/l. Pro dánské vzorky skládkových vod byla naměřena koncentrace v rozmezí 122,6–12 351,5 ng/l (pro sumu 11 PPCP). PCB byly analyzovány v kapalných i v pevných vzorcích. Ve všech kapalných vzorcích byly pod limitem kvantifikace, proto byly analyzovány v sedimentu z českých skládek, kde byly stanoveny hodnoty od LOQ–20,9 mg/kg (suma PCB). Tato práce představuje dosud první studii, která se zabývala těmito organickými polutanty současně a dále je první prací studující přítomnost PCB v sedimentu skládkových vod.

Klíčová slova: cílená a necílená analýza, organické polutanty, mikropolutanty, skládkové vody

## Abstract

The stated aim of this thesis was the quantitative and qualitative analysis of relevant organic pollutants and micropollutants in Czech and Danish landfill leachate. Point sampling of liquid and solid samples (sediments) were taken from the landfill water sumps or from their vicinity. Sediments were collected only at Czech landfills. The Danish and Czech landfill leachate samples were compared with each other due to their different histories. Czech landfill leachate were found to contain higher concentrations of detected organic pollutants than in Denmark. The detected concentrations for the sum of 21 PFASs in the landfill leachate ranged from 956.5–11 011.3 ng/l for the Czech landfill leachate samples. The measured concentrations of sum 14 PFAS ranged from 414.5 to 2 589.3 ng/l for the Danish landfill leachate samples. Concentrations in Czech landfill leachate for the sum of 24 PPCPs ranged from 131.3 to 27 471.4 ng/l. For the Danish samples, concentrations ranging from 122.6 to 12 351.5 ng/l (for the sum of 11 PPCPs) were measured. PCBs were analysed in both liquid and solid samples. In all liquid samples they were below the limit of quantification, therefore they were analysed in sediment from Czech landfills, where values from LOQ–20.9 mg/kg (sum of PCBs) were determined. This work represents the first study to date that has pursue with these organic pollutants simultaneously and furthermore is the first work studying the presence of PCBs in landfill leachate sediment.

Keywords: targeted and untargeted analysis, organic pollutants, micropollutants, landfill leachates

# 1 ÚVOD

Skládkování odpadu je nejstarší způsob odstraňování odpadu a řadí se mezi nejrozšířenější i v současnosti i přestože se jedná o nejméně akceptovanou formu nakládání s odpadem. Tento trend bude pravděpodobně trvat i do budoucna, respektive až do roku 2030, kdy by mělo dojít k zákazu skládkování využitelných odpadů (zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech). Do tohoto roku tedy bude nutné vytvářet bezpečné, a tedy naprosto izolované skládky od okolního prostředí, aby nedocházelo k případným únikům toxických skládkových vod do horninového prostředí. Skládkové vody vznikající chemicko-biologickými procesy v tělese skládky a jsou ukládány ve velkoobjemových nádržích určených pro bezpečné uložení veškerých kapalných produktů. Po naplnění kapacity této nádrže je buď přítomná skládková voda recirkulována zpět do tělesa skládky či je odvážena na čistírnu odpadních vod. Likvidace skládkových vod v čistírně odpadních vod není legislativou omezena, a proto se může jednat o potenciální zdroj kontaminace, neboť skládkové vody obsahují i perzistentní a další organické polutanty s nízkou náchylností vůči biodegradaci.

V této diplomové práci byly vybráni zástupci relevantních organických polutantů s různými fyzikálně–chemickými vlastnostmi a velmi odlišnou regulací v legislativě. Polychlorované bifenyly (PCB, z angl. polychlorinated biphenyls) zastupují skupinu látek, jejichž výroba je již zakázána. Perfluorované a polyfluorované látky (PFAS, z angl. per- and polyfluoralkyl substances) představují velmi perzistentní látky a koncentrace pouze několik z nich je limitovaná legislativou. Posledním zástupcem organických polutantů jsou farmaka a produkty osobní péče (PPCP, z angl. pharmaceuticals and personal care products), které nejsou na rozdíl od předchozích skupin nijak regulovány, ačkoliv již vzniká povědomí o jejich toxicitě pro člověka i další organismy. Tato práce se zabývala hodnocením koncentrací, výše zmíněných organických polutantů, získaných ze skládkových vod a posouzení, jakým způsobem může být skládka zdrojem kontaminace životního prostředí. Výsledky této práce představují unikátní a ojedinělou studii zabývající se těmito skupinami organických polutantů a současně nebyla dohledána žádná podobná studie, která by detekovala PCB v sedimentech skládkových vod.

Cílem této práce proto bylo zmonitorovat přítomnost vybraných organických polutantů ve skládkových vodách z českých a dánských skládek komunálního/nebezpečného odpadu vzhledem k velmi odlišné strategii obou zemí v případě skládkování a faktu, že oproti České republice bylo skládkování zakázáno před více než 20 lety.



## 2 SEZNAM ZKRATEK

ASE	Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (z angl. Accelerated Solvent Extraction)
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku
CAV	Napětí urychlovače kolizní cely (z angl. Cell Accelerator Voltage)
CENIA	Česká informační agentura životního prostředí
ČOV	Čistírna odpadních vod
DCM	Dichlormethan
EDTA	Kyseliny ethylendiamintetraoctová
EEA	Evropská agentura pro životní prostředí (z angl. European Environment Agency)
EI	Elektronová ionizace
EtOAc	Ethylester kyseliny octové
FTOH	Fluorotelomer alkohol
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (z angl. Gas Chromatography Mass Spectrometry)
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
HPLC– MS/MS	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí (z angl. High–Performance Liquid Chromatography with Mass Spectrometry/Mass Spectrometry)
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (z angl. International Agency for Research on Cancer)
LC–MS/MS	Kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní detekcí (z angl. Liquid Chromatography with Mass Spectrometry/Mass Spectrometry)
MeOH	Methanol
MRM	Sledování vícenásobné reakce (z angl. Multiple Reaction Monitoring)
OECD	Organizace pro hospodářskou spolupráci (z angl. Organisation for Economic Co–operation and Development)
PCB	Polychlorované bifenyly (z angl. Polychlorinated biphenyls)
PFAA	Kyselina perfluoralkylová
PFAS	Perfluorované a polyfluorované látky (z angl. Per– and Polyfluoroalkyl substances)
PFBA	Kyselina perfluorbutanová
PFBS	Perfluorbutan sulfonát
PFCA	Perfluoroalkyl sulfonát
PFHxA	Kyselina perfluorhexanová
PFHxS	Perfluorohexansulfonát
PFNA	Kyselina perfluorononanová
PFOA	Kyselina perfluorooktanová
PFOS	Perfluorooktansulfonát
PFPeA	Kyselina perfluoropentanová
PCP	Produkty osobní péče (z angl. Personal Care Products)
PPCP	Farmaka a produkty osobní péče (z angl. Pharmaceuticals and Personal Care Products)
RP–NEK	Norma environmentální kvality vyjádřena jako průměrná roční hodnota

S-IO	Skládka inertního odpadu
S-NO	Skládka nebezpečného odpadu
S-OO	Skládka ostatního odpadu
SPE	Extrakce pevnou fází (z angl. Solid-Phase Extraction)
UNEP	Program OSN pro životní prostředí (z angl. United Nations Environmental Programme)
USEPA	Agentura pro ochranu životního prostředí (z angl. U.S. Environmental Protection Agency)

## 3 TEORETICKÝ ÚVOD

### 3.1 Skládky

Skládkování patří mezi nejranější a současně také nejlevnější způsob nakládání s odpady (Závodská et al., 2014). K výraznému rozšíření tohoto procesu v České republice došlo koncem 20. století, díky masivní produkci biologicky nedegradovatelného odpadu (Struk & Boďa, 2022). Než vešel v platnost zákon o odpadech (zákon č. 238/1991 Sb.), vznikalo na území České republiky obrovské množství nezabezpečených skládek (cca 15 000, k roku 1989), neboť jejich výstavba nebyla nijak regulována. Skládky mnohdy vznikaly na nevhodných místech, které neminimalizovaly průsak skládkových vod do podzemních vod a půd. Docházelo tak k lokálním zdrojům kontaminace, jenž v některých případech představují problematické zátěže dodnes. Nové objekty byly proto často budovány na již lokalizovaných nezabezpečených skládkách. Výstavbu nové skládky doprovázelo odstranění původní, či alespoň její částečné izolování od přilehlé zeminy, což vedlo ke snížení úniku kontaminace do životního prostředí (Kuraš, 2008).

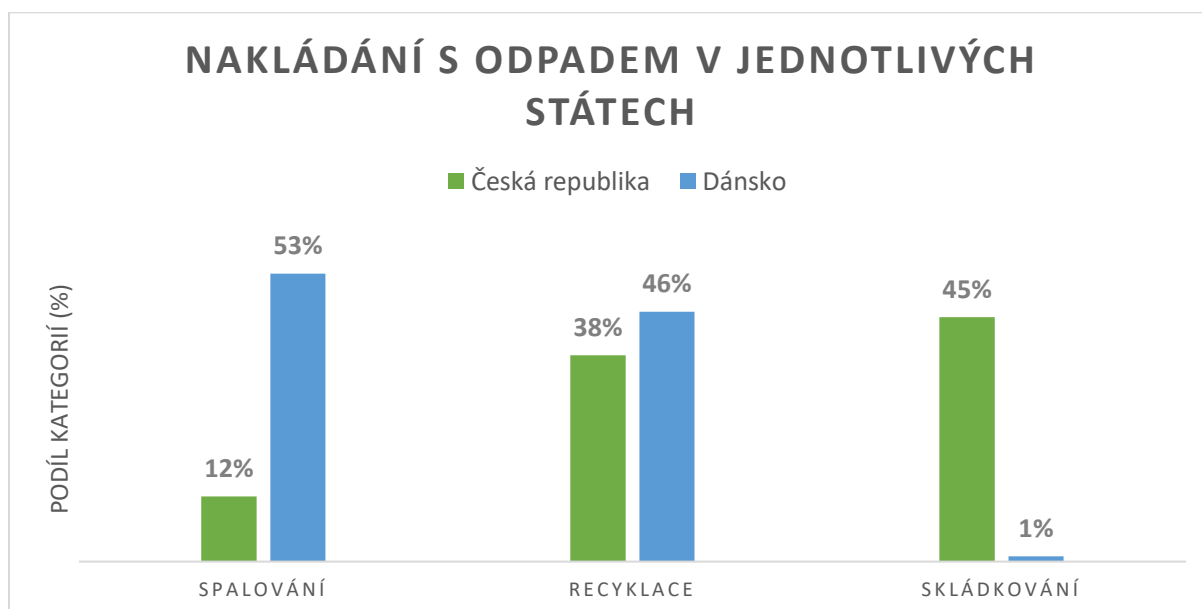
V současné době se na území České republiky nachází celkem 125 skládek komunálního odpadu (Český statistický úřad, 2021). Ačkoliv počet provozovaných skládek postupně klesá, produkce odpadu v ČR roste (cca 40 tis. tun odpadu/rok, k roku 2021), (Ministerstvo životního prostředí, 2021). Tento trend bude mít pravděpodobně za důsledek znovuootevírání skládkových těles, případně navyšování nedostatečných kapacit skládek či zvýšení počtu spaloven (aktuálně 4 spalovny komunálního odpadu v ČR), (Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2021).

Česká republika se řadí mezi státy s velmi malou produkcí odpadu na obyvatele (cca 265 kg/obyvatele) v porovnání s ostatními státy patřící do OECD (Organizace pro hospodářskou spolupráci; z angl. Organisation for Economic Co-operation and Development), (OECD, 2020). V České republice je odpad nejčastěji skládkován (tento způsob nakládání s odpadem je využíván pro 45 % odpadu, k roku 2017) a v roce 2021 dosahoval 48 % z celkové roční produkce. Dále je odpad zpracováván recyklací, která tvořila 38 % k roku 2017, stejně jako v roce 2021. Energetické využívání odpadu představuje 12 % z celkového nakládání s odpadem k roku 2017 (12 % k roku 2021), (Ministerstvo životního prostředí, 2021).

Oproti tomu Dánsko představuje ve skládkování velmi odlišný případ v porovnání s Českou republikou. Již v roce 1997 Dánsko zakázalo ukládat na skládku jakýkoliv odpad, který lze recyklovat či energeticky využít (Veltze, 1999). Spalování odpadu v Dánsku tvoří velmi

důležitou roli již od druhé poloviny 20. století. Již v roce 1991 bylo na území Dánska v provozu celkem 37 zařízení na spalování odpadu. Odpad ze spalovacích procesů (popílek, struska) je dále recyklován. Důvodem tohoto velmi vyspělého odpadového hospodářství je pravděpodobně vysoká priorita ochrany životního prostředí na Dánském území (Hjelmar, 1996).

Dánsko se řadí mezi státy nejvíce produkující odpad (cca 785 kg/obyvatele, k roku 2017) v porovnání se státy patřící do OECD. Pro zpracování odpadu je nejméně využíváno skládkování, které představuje pouze 1 % zpracování komunálního odpadu ze všech používaných postupů. Využívanější metodou je incinerace s energetickým využíváním, které k roku 2017 bylo využíváno pro zpracování 53 % komunálního odpadu. Významná část odpadu je recyklována buď kompostováním (19 %, k roku 2017) nebo dalšími způsoby recyklace (27 %, k roku 2017), viz obr. 1. Nebezpečný odpad je zde produkován pouze v malé míře (cca 9 %, k roku 2016) a jeho zpracování závisí na vlastnostech odpadu (OECD, 2020).



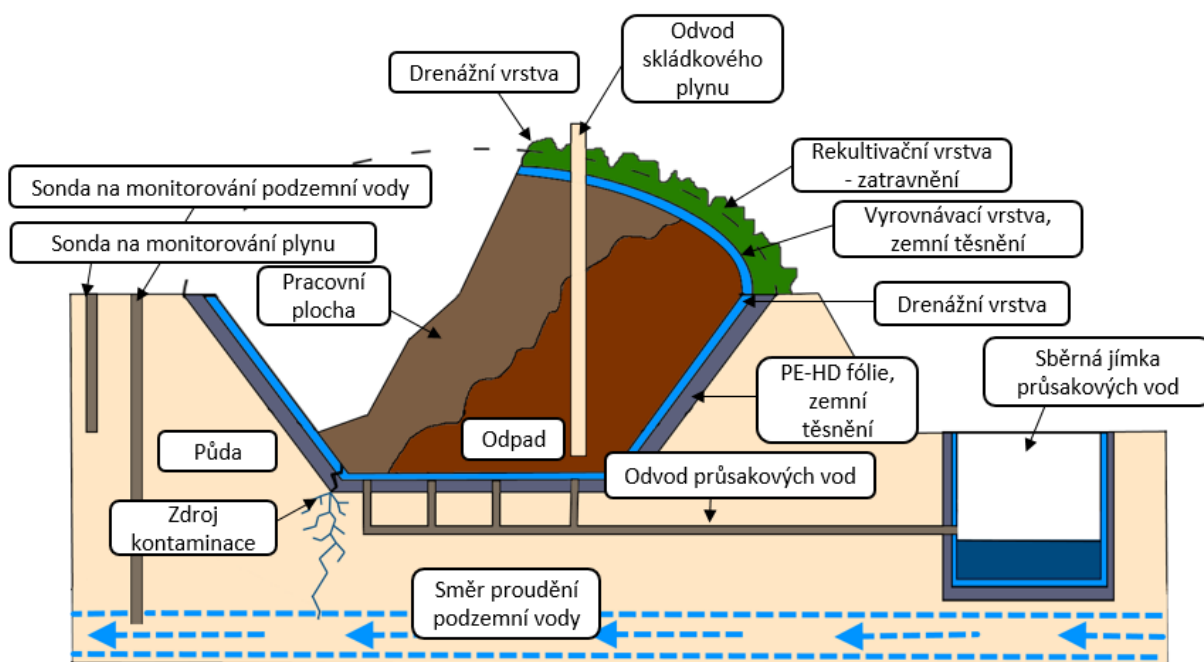
Obr. 1 Rozdíly v nakládání s odpadem v České republice a Dánsku k roku 2017.

### 3.1.1 Technologie skládek

Technické zabezpečení skládky podléhá vyhlášce č. 273/2021 Sb., (o podrobnostech s nakládání odpady), přičemž samotné zabezpečení závisí současně na jejím typu. Ty jsou rozdělovány na skládky inertního odpadu (S–IO), čímž se rozumí odpad, který nevykazuje nebezpečné vlastnosti ani změny chemického, fyzikálního či biologického charakteru. Druhou skupinou jsou skládky ostatního odpadu (S–OO), které zahrnují dvě podskupiny. První podskupinou jsou skládky, označovány jako S–OO1 a charakterizují se odpadem s malým

množstvím biologicky odbouratelných látek a přítomností odpadu s obsahem azbestu či sádry. Druhá podskupina (S–OO2) zahrnuje odpady, které obsahují azbest či velký podíl biologicky odbouratelných látek a současně ukládaný materiál neobsahuje odpad na bázi sádry. Poslední skupinou jsou skládky nebezpečného odpadu (S–NO). Jedná se převážně o odpad s jednou či více nebezpečných vlastností.

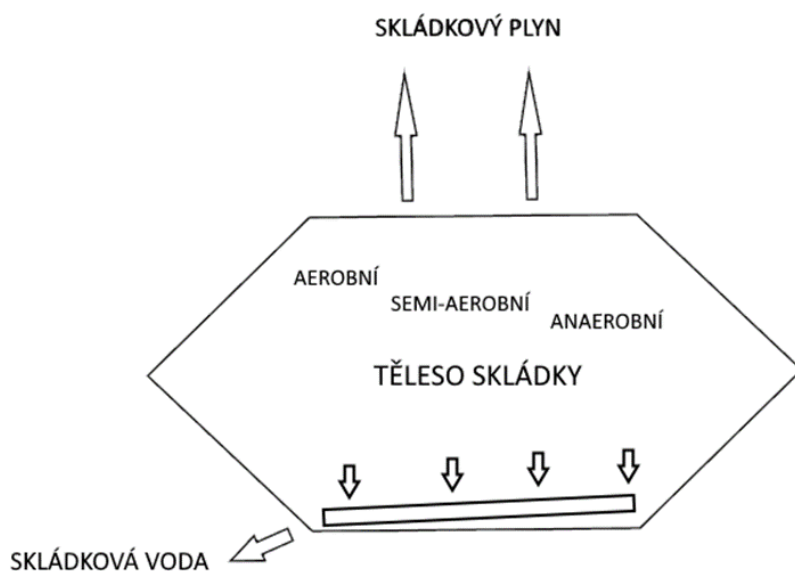
Zabezpečení skládky před únikem (průsakem) skládkových vod se provádí pomocí těsnících materiálů, zahrnující přírodní i umělé složky. Podloží pro skládku je vybíráno typicky jílovitého původu s koeficientem filtrace menším než  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s, neboť se jedná o poměrně ekonomicky přijatelnou a velmi funkční těsnicí metodu (Kuraš, 2008). Následují těsnicí pláty vyrobené z vysokohustotního polyethylenu (HDPE) o tloušťce min. 1,5 mm, jenž jsou další ochrannou bariérou před průsakem vod do okolního prostředí. Ty jsou dále chráněny geotextíliemi proti mechanickému poškození v kombinaci s vrstvou automobilových pneumatik vyplněných vhodným jemnozrnným materiálem (Lema et al., 1988).



Obr. 2 Popis technického zabezpečení skládky komunálního odpadu.

Na bezpečnosti a správné funkci skládky se podílejí konstrukční prvky, které zahrnují podtrubí pro odvod skládkového plynu a odvodnění skládky a podkladní a obsypové vrstvy (viz obr. 2). Plyn i skládková voda ve skládce vznikají biologicko-chemickými procesy (viz. obr. 3). Mezi biologické procesy se zahrnují acidogeneze a methanogeneze (Henry et al., 1987; Im et al., 2001). Těmto procesům mohou předcházet krátkodobé aerobní procesy, a to pouze do doby, než dojde k vyčerpání  $O_2$  aerobními mikroorganismy (Cossu a Raga, 2008). Acidogenní

procesy probíhají uvnitř skládky v prvních týdnech až měsících od jejího založení (Harmsen, 1983). V této fázi se vlastnosti skládkových vod vyznačují převážně pH nižším než 6,5, rostoucím obsahem těžkých kovů a vysokou koncentrací mastných kyselin (nad 500 mg/l), (Ahmadian et al., 2013). Pokud je skládka dostatečně hluboká a zároveň hutněná, po ukončení acidogenní fáze přechází do fáze metanogenní, jenž hraje velmi důležitou roli v ovlivňování vlastností skládkové vody i plynu. Během této fáze dochází k pomnožení metanogenních bakterií, jenž zpracovávají produkty acidofilních kmenů (Straka a kol., 2003). Dochází tedy k výrazným změnám ve složení vzniklého plynu i skládkové vodě. Složení skládkového plynu se na konci této fáze ustálí na 74 % CH<sub>4</sub> a 26 % CO<sub>2</sub> a je neustále odváděn odplyňovacími systémy do ovzduší, případně energeticky využíván (Kuraš, 2008). V případě skládkových vod dochází v této fázi k podstatnému zvyšování pH (nad 7,5) naopak klesá koncentrace mastných kyselin, těžkých kovů, což má za následek snížení dopadu na životní prostředí v případě průsaku do podzemních vod. Pokles koncentrace mastných kyselina těžkých kovů je podmíněna jejich reakcemi ta vzniku nerozpustných sulfidů a jako následek snížení obsahu kyselin, které mohou rozpouštět některé kovové odpady. Vzniklý perkolát je následně odváděn odvodňovacími systémy do sběrné jímky průsakových vod. Tato jímka je zpravidla utěsněná tak, aby nedocházelo k nechtěným únikům kontaminované vody do okolního prostředí (Straka a kol, 2003).



Obr. 3 Schéma tělesa skládky komunálního odpadu

Sběrné jímky zadržují veškeré vzniklé vody ve skládce a po jejich naplnění se pravidelně vyváží do příslušných čistíren odpadních vod či jsou recirkulovány zpět do skládky. Vzhledem k měnícím se parametrům skládkových vod v průběhu času, lze skládky charakterizovat dle

stáří viz. tab. 1. Skládkové vody představují poměrně velké riziko pro organismy i životní prostředí, neboť mohou vykazovat toxické, mutagenní, genotoxické či estrogenní účinky (Baderna et al., 2019; Budi et al., 2016; Gajski et al., 2012; Toufexi et al., 2013). Skládková voda obsahuje velké množství rozpuštěných organických látek (Christensen et al., 2001; Öman a Rosqvist, 1999), dále může obsahovat i řadu (mikro)polutantů jako jsou estery kyseliny ftalové, polychlorované bifenoly, farmaka a produkty osobní péče, pesticidy, mikroplasty, per- a polyfluorované látky, detergenty či steroidy (Christensen et al., 1994; Liu et al., 2015; Nika et al., 2020). Velmi nízké koncentrace (mikro)polutantů vyskytujících se ve skládkových vodách může vykazovat negativní účinky na životní prostředí a organismus díky synergickému působení látek (Öman a Junestedt, 2008).

Tab. 1 Závislost vybraných parametrů na stáří skládkových vod. Převzato a upraveno dle (Chian a DeWalle, 1976).

	<b>Nově vzniklá</b>	<b>Středně stará</b>	<b>Stará</b>
<b>Věk (roky)</b>	<5	5–10	>10
<b>pH</b>	6,5	6,5 – 7,5	>7,5
<b>CHSK (mg/l)</b>	>10 000	4 000 – 10 000	<4 000
<b>BSK<sub>5</sub>/CHSK</b>	>0,3	0,1 – 0,3	<0,1
<b>Organické sloučeniny</b>	těkavé mastné kyseliny (80 %)	těkavé mastné kyseliny (3–50 %), huminové a fulvonové kyseliny	huminové a fulvonové kyseliny
<b>Těžké kovy</b>	Nízký – vyšší obsah		Nízký obsah
<b>Biodegradabilita</b>	Vysoká	Střední	Nízká

Nově vzniklé skládky produkují skládkové vody s vysokým podílem nízkomolekulárních látek jako jsou například mastné kyseliny. Naopak skládkové vody produkované staršími skládkami obsahují vysokomolekulární látky jako jsou huminové kyseliny a fulvonové kyseliny. Mezi další faktory, které mohou ovlivňovat složení skládkových vod, patří například složení odpadu, teplota, srážky či roční období (Tränkler et al., 2005; Wijekoon et al., 2022).

Dalšími faktory ovlivňující složení a vlastnosti skládkových vod je stabilizace a dozrávání skládky. Během dozrávání jsou již skládkové vody charakterizovány vysokým obsahem nízkomolekulárních těkavých mastných kyselin (95 %) a přibližně 1,3 % vysokomolekulárních

kyselin (Gautam a Kumar, 2021), zbylá procenta zastupují nejčastěji těkavé aminy a alkoholy (Kumar et al., 2023). Během „dozrávání“ skládky dochází ke změnám složení anorganických látek, což je primárně způsobeno zvýšením pH během metanogenní fáze. Vzhledem k tomu, že v tělese skládky probíhají anaerobní procesy (zahrnující např. rozklad bílkovin), hlavními produkty těchto reakcí jsou dusíkaté sloučeniny, a proto se skládkové vody vyznačují vysokou koncentrací především amoniaku. Vody obecně vykazují nízké koncentrace toxických kovů jako je nikl, kadmium, zinek, měď a olovo díky sorpci a srážení pomocí sulfidů a uhličitanů (Yao et al., 2020). Tyto kovy se také mohou imobilizovat sorpcí na koloidní částice či vytvářet komplexy s anorganickými či organickými ligandy (Li et al., 2022). Po navržení skládkové kapacity následuje konečná rekultivace, která zahrnuje úpravu tělesa skládky tak, aby nedocházelo k nežádoucím sesuvům půdy a podpořila se obnova rostlinného porostu. Tyto úpravy jsou nejčastěji prováděny návozem orné půdy, jejíž mocnost se odvíjí od velikosti vysazovaných dřevin a způsobu dalšího využití rekultivované skládky (rekreační, sportovní či lesnické využití). Případně je možno využít místo orné zeminy odpady k tomu určené. Po ukončení rekultivace je nutné skládku ještě příslušnou dobu monitorovat v závislosti na druhu uloženého odpadu či výsledcích kontrolních měření. Dle Evropské unie je pro členské státy stanovena doba následné péče na 30 let (Žák, 2007).

## **3.2 Organické polutanty**

V následujícím textu bude věnována pozornost vybraným relevantním organickým polutantům, kterými se tato diplomová práce zabývá. Organické polutanty byly vybrány podle jejich fyzikálně–chemických rozdílů a odlišnosti v regulaci legislativy.

### **3.2.1 Polychlorované bifenyly**

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou aromatické látky antropogenního původu. Ve své molekule obsahují 1–10 atomů chlorů, celkem tedy může vznikat 209 kongenerů, jejichž číslo slouží zároveň i jako označení PCB (Erickson a Kaley, 2011). K jejich objevení došlo v roce 1880 (Schmidt a Schultz 1881) a jejich komerční výroba PCB započala v roce 1929 a tyto látky měly primárně sloužit jako zpomalovače hoření (Penning 1930). PCB byly v minulosti hojně využívány až do roku 1970, kdy došlo k jejich zákazu v Severní Americe a Západní Evropě. Ve Východní Evropě a Rusku pak k zákazu došlo až o 20 let později (Kimbrough, 1995; Safe, 1994; Swain, 1991; Swanson et al., 1995), konkrétně v České republice byla výroba ukončena v roce 1984 (Kaštánek a Kaštánek, 2005; Kocan et al., 2001). Důvodem zákazu bylo velké



množství studií, které upozorňovaly na negativní vliv těchto látek pro lidské zdraví a životní prostředí. První zmínky o kontaminaci PCB byly reportovány roku 1966 (Jensen, 1966). V současné době jsou PCB detekovány i v odlehlých oblastech světa (např. Arktida), (EEA, 2017), kde s těmito látkami nebylo nakládáno, což dokazuje globální transport těchto látek (Macdonald et al., 2000; Ockenden et al., 2001). PCB vznikají některými tepelnými procesy, jako je spalování fosilních paliv nebo metalurgie. Pro komerční účely byly vyráběny elektrofilní chlorací bifenyly s následnou rozdestilací vzniklých produktů do výsledných směsí komerčně označovaných jako Delor (Chemko, Československá republika), Alocor (Monstanto, Spojené státy americké), Kanechlor (Kanegafuchi, Japonsko) a další (Silberhorn et al., 1990). Tyto směsi následně našly uplatnění v elektronice, v běžných produktech domácnosti, dále jako aditivum do lepidel, do barev a inkoustů či byly používány jako změkčovadla v kaučuku a pryskyřici. Ve strojírenství byly využívány v hydraulických kapalinách nebo jako teplotnosná media (UNEP, 1999). Přestože PCB již nejsou vyráběny, neustále jsou detekovány jak v životním prostředí, tak i v živých organismech.

Vlastnosti těchto látek jsou dané počtem a polohou chloru na bifenylovém jádře. Obecně platí, že PCB jsou látky lipofilní, jejich lipofilita však roste nejenom s přibývajícím počtem chloru ale také v závislosti na jeho rozložení v molekule. Naopak degradabilita klesá s přibývajícím počtem atomů chloru v molekule (Loganathan a Kannan, 1994). Přestože je rozpustnost PCB ve vodě velmi nízká, můžeme pozorovat významné koncentrace v sedimentech, zvláště pak v těch, s vyšším podílem organické hmoty. PCB jsou dále absorbovány živými organismy a akumulovány v jejich tkáních. V rámci potravního řetězce je zde důležitá také biomagnifikace, neboť některé vyšší organismy mohou vykazovat vysoké koncentrace PCB v těle a způsobovat tak riziko i pro člověka v případě konzumace těchto kontaminovaných organismů (Barron et al., 1994; Troisi et al., 2000).

Člověk přichází do kontaktu s PCB nejčastěji konzumací kontaminované potravy či vody (Feinberg et al., 2011; Schecter et al., 2010). Expozice PCB je spojována s hepatotoxicitou, neurotoxicitou, výskytem reprodukčních a vývojových komplikací, poškozením imunitního systému či úbytek tělesné hmotnosti (Poland a Knutson, 1982; Safe, 1994). PCB mají schopnost pronikat přes placentární bariéru až k plodu, a proto mohou ovlivňovat jedince ještě před narozením (Faroon et al., 2003). Přestože bylo již zaznamenáno několik akutních otrav těmito látkami, stále převažují a mají závažnější vliv, otravy chronické. Toxický účinek zvyšují dibenzofurany a dibenzodioxiny, jenž jsou mnohonásobně toxičtější a vznikají jako vedlejší produkty při výrobě PCB. Při dlouhodobé expozici PCB byla u exponovaných jedinců

zaznamenána hepatotoxicita, únava či komplikace v rámci krevního oběhu či reprodukce (Dobson a Esch, 1993). U těchto látek byla současně zjištěna spojitost s kolorektálním karcinomem. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC – Internacional Agency for Research on Cancer) vyhodnotila PCB jako jednoznačný karcinogen pro člověka v roce 2013 (Lauby–Secretan et al., 2013).

Vzhledem k tomu, že byly zjištěny negativní dopady na organismy a životní prostředí, došlo u některých z nich k zapsání na seznam perzistentních organických polutantů Stockholmské úmluvy, která byla podepsána roku 2001 a kterou Česká republika ratifikovala roku 2004. Jedná se o dohodu, která má za úkol odstraňovat, omezit či zakazovat výrobu či dovoz pro vybrané perzistentní organické látky (Xu et al., 2013). Úmluva rozlišuje tři skupiny, které limitují perzistentní organické polutanty v různém stupni. První skupina (Příloha A Stockholmské úmluvy) obsahuje látky, u kterých je snaha ukončit veškerou výrobu a používání. V druhé skupině (Příloha B Stockholmské úmluvy) jsou zařazeny látky, jejichž produkce a používání je omezeno a členské státy jsou zavázány s těmito látkami takto nakládat. Třetí kategorie (Příloha C Stockholmské úmluvy) obsahuje látky, které se primárně nevyrábí ale vznikají jako vedlejší produkty při výrobě perzistentních látek (UNEP Chemicals, 2022). Na seznamu Stockholmské úmluvy se nachází celkem 29 perzistentních organických polutantů, kterými jsou pesticidy, průmyslové chemikálie či vedlejší produkty vzniklé nezáměrně při výrobě jiných látek (Stockholm convention, 2022).

#### 3.2.1.1 Legislativní limity PCB

Přestože existuje celkem 209 kongenerů PCB, zpravidla se monitoruje 5–7 indikátorových kongenerů. Rámcová směrnice vodní politiky (2000/60/ES) navrhla limit koncentrace PCB pro pitnou vodu na 0,1 mg/l. Pro povrchovou vodu a pro povrchovou vodu je stanovena norma environmentální kvality (NEK–RP: norma environmentální kvality vyjádřená jako nejvyšší přípustná hodnota, která nesmí být překročena) na koncentraci 0,007 µg/l (pro sumu kongenerů 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. V případě České republiky se jedná o analytické stanovení kongenerů 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180. Právě tyto analyty byly ve směsích zastoupeny v největší míře, a tudíž by jejich součtem koncentrací mělo dojít z poměrně přesnému výsledku všech kongenerů. Takto získaný výsledek však nebere v potaz, že některé minoritní kongenery jsou z toxikologického hlediska mnohem významnější než majoritní.

Limity PCB pro skládky jsou zahrnuty ve vyhlášce č. 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady. Pro sledované kongenery PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) je limitní koncentrace stanovena na 0,2 mg/kg sušiny v sedimentu pro odpady, které nemohou být používány v podzemních prostorech a na povrchu terénu. Vyhláška č. 135/2016 Sb. O stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy stanovila tzv. indikační hodnotu, která nesmí překročit koncentraci 1,5 mg/kg sušiny, protože v opačném případě může dojít k ohrožení zdraví lidí a zvířat (extrakce se provádí lučavkou královskou).

### 3.2.1.2 Přítomnost PCB ve skládkových vodách

Ve studii (Arp et al., 2020) byla zjišťována suma 7 PCB kongenerů ve skládkách na území Norska. Byly zjištěny koncentrace pohybující se mezi 1,7 – 2,900 ng/l. Všechny skládky, které byly podrobeny analýze obsahovaly komunální i průmyslový odpad. Další studie provedená (Herbert et al., 2006) analyzovala sumu 14 PCB kongenerů ve vzorcích skládkových vod a sedimentů ze skládky. Byly naměřeny koncentrace v rozsahu 713 ng/l – 2,098 ng/l. Německá studie (Balmford, 2013) zjišťovala přítomnost znečišťujících látek ve skládkových vodách a odpadu. V pevných i kapalných vzorcích byla koncentrace PCB pod mezí detekce. Podobné výsledky uvádí i další studie (Öman a Junestedt, 2008), kde vzorky skládkových vod byly analyzovány z hlediska sumy 7 kongenerů PCB a nepřesahovaly limit detekce. Dostupné informace i přítomnosti PCB ve skládkových vodách jsou omezené. Většina studií se však shoduje v názoru, že přítomnost PCB ve skládkových vodách je pravděpodobně nižší než v jiných maticích.

### 3.2.2 Farmaka a produkty osobní péče

Farmaka a produkty osobní péče (z angl. Pharmaceuticals and personal care products; PPCP) zahrnují velkou skupinu látek detekovaných v životním prostředí a jsou to typičtí zástupci tzv. mikropolutantů. Jako mikropolutanty označujeme sloučeniny, které již při nízkých koncentracích (ng/l – µg/l) negativně ovlivňují životní prostředí i veškeré organismy (Luo et al., 2014). Některé z těchto látek se řadí do skupiny perzistentních organických polutantů, jenž se vyznačují dlouhodobým setrváním v životním prostředí, vykazují toxické vlastnosti (Schwarzenbach et al., 2006), bioakumulují se (Martin et al., 2004), jejich vlastnosti umožňují dálkový transport (Fenner et al., 2005; Macdonald et al., 2000) a existují informace o jejich škodlivých vlastnostech na organismy či životní prostředí (Eggen et al., 2003; Westerhoff et al., 2005). Mikropolutanty se z valné většiny začaly vyrábět záměrně a díky jejich vlastnostem přetrvala jejich výroba dodnes nebo je pouze nahradily látky strukturně velmi podobné. U mnohých z nich však byl prokázán negativní vliv na organismy nebo životní prostředí (Bhatt et al., 2022).

Do skupiny mikropolutantů se řadí velká skupina chemických látek, které jsou strukturně velmi variabilní s čímž souvisí i jejich odlišné fyzikálně chemické vlastnosti a stabilita v životním prostředí. Hydrofilní látky s malou molekulovou hmotností jsou z velké části odbourávány v čistírnách odpadních vod. Nicméně, řadu látek není čistírna odpadních vod schopna odbourávat a z tohoto důvodu následně dochází k distribuci mikropolutantů do životního prostředí (Radjenović et al., 2009; Richardson a Ternes, 2011). Výskyt mikropolutantů v životním prostředí je spojován s negativními účinky jako je např. akutní či chronická toxicita, narušování endokrinního systému (FENT et al., 2006; Thorpe et al., 2003).

Jako největší a nejrelevantnější zdroj vypouštění těchto znečišťujících látek do životního prostředí jsou ČOV. Do ČOV se vody kontaminované (mikro)polutantů dostávají díky odpadní vodě z domácností a z průmyslu. Běžné technologické postupy využívané na ČOV bohužel nejsou natolik efektivní, aby umožňovaly eliminaci všech polutantů a zamezily tak jejich únik do recipientu (Bolong et al., 2009). Z tohoto důvodu mohou být (mikro)polutantů detekovány v povrchové vodě (Deblonde et al., 2011) ale i podzemní vodě (Lapworth et al., 2019). Dalším významným zdrojem mikropolutantů mohou být skládkové vody (Barnes et al., 2004; Kumar et al., 2023). Řada technologií skládek je současně navržena tak, že přebytečné množství skládkové vody je vypouštěno do ČOV, čímž se zvyšuje kontaminace vytékajících vod a roste tak i riziko kontaminace životního prostředí.

PPCP látky lze rozdělit do dvou základních skupin. Mezi léčiva se řadí hormony, analgetika, antibiotika, regulátory krevních lipidů, cytostatika a  $\beta$ -blokátory. Produkty osobní péče (z angl. personal care products; PCP) zastupují konzervační látky, insekticidní repelenty, vonné látky, mýdla, filtry ultrafialového záření používané v opalovacích krémech a některé dezinfekční prostředky (von der Ohe et al., 2012; J. Wang a Wang, 2016). Chemická struktura jednotlivých látek ze skupiny PPCP je velmi variabilní. Zástupci PPCP mohou obsahovat karboxylové, hydroxylové, ketonové či aminové funkční skupiny, což do jisté míry může ovlivňovat jejich vlastnosti (polarita, rozpustnost), (Kümmerer, 2009).

Do životního prostředí se nejčastěji dostávají vylučováním z těla jedince či nedokonalým odstraněním v čistírnách odpadních vod (dále jen ČOV) neboť technologie většiny ČOV nejsou schopny odbourat všechny zástupce PPCP s dostatečnou účinností (Heberer et al., 2002). Vzhledem k jejich vysoké produkci a nízkému odstranění v ČOV mohou některé hydrofilní PPCP vstupovat do životního prostředí i v relativně vysokých koncentracích (Barceló a Petrovic, 2007). Na rozdíl od farmak, které jsou v těle metabolizovány, se PCP mohou do životního prostředí dostávat přímo, neboť se nejčastěji používají transdermálně (např. opalovací krémy v případě rekreačních vod či odpařením parfémů z pokožky). Dalším zdrojem mohou být skládkové vody z komunálního odpadu, úniky z kanalizací a septiků, vypouštění odpadních vod z farmaceutického průmyslu a nemocnic (Peng et al., 2017; Tran et al., 2013; Z. Wang et al., 2015).

Nehledě na různé cesty vstupu do životního prostředí mohou být PPCP detekované ve vodách povrchových, podzemních, odpadních i pitných (Loraine a Pettigrove, 2006) a to v koncentracích od ng/l až  $\mu$ g/l (Nakada et al., 2007; Spongberg et al., 2011).

Přestože tyto látky nepůsobí primárně negativně na člověka (Webb et al., 2003), jejich přítomnost ve vodním prostředí negativně ovlivňuje organismy vázané na vodu (Cizmas et al., 2015; Jobling et al., 1998; Quinn et al., 2009; Robinson et al., 2005; Wilson et al., 2003). Dlouhodobá expozice negativně ovlivňuje převážně reprodukci ryb, koryšů ale i řadu dravých ptáků, kteří přijdou do kontaktu s kontaminovanými organismy potravním řetězcem. Příkladem může být snížení populace supů (až o 90 %) v Nepálu, Indii a Pákistánu od roku 1990 z důvodu používání diklofenaku jako veterinárního přípravku pro dobytek (Balmford, 2013; Oaks et al., 2004). Některé z látek patřící do skupiny PPCP mohou narušovat endokrinní systém organismů (Ingerslev et al., 2003). Vzhledem k vysoké biologické aktivitě tak mohou tyto látky vykazovat toxické účinky na komunitní úrovni.

Osud těchto látek ovlivňuje řada fyzikálně chemických vlastností. V případě enterální či parentální aplikace léčiv hraje významnou roli polarita a rozpustnost dané látky. Obecně látky lipofilního charakteru mohou procházet skrz buněčné membrány a organismus ovlivňovat daleko více než látky rozpustné ve vodě, které podléhají rychlejší metabolizaci a tělo tak metabolity opouští v daleko kratším časovém intervalu.

PPCP jsou látky nejčastěji hydrofilní, málo těkavé, snadno se přenáší a distribuují ve vodném prostředí. V čistírnách odpadních vod jsou nejpoužívanějšími technologiemi k odbourávání těchto látek aerobní degradace aktivovaným kalem, stabilizační nádrže, membránové reaktory či sorpce na aktivní uhlí (Kruglova et al., 2016). V případě nedokonalého odbourání PPCP v ČOV, dochází k distribuci těchto látek do povrchových vod, kde může procházet změnami biotickými či nebiotickými. Tyto změny původní sloučeniny mohou ovlivňovat toxicitu a v některých případech ji i zvyšovat), (Benitez et al., 2013; Fatta–Kassinou et al., 2011).

Rychlost degradace PPCP je ovlivněna především fyzikálně chemickými vlastnostmi látek jako je lipofilita, těkavost a sorpční potenciál (Cirja et al., 2008; Daughton a Ternes, 1999). V laboratorních podmínkách vykazují látky naproxen, ketoprofen a fenoprofen (nesteroidní antiflogistika) velkou schopnost degradace (52–98 %), (Radjenovic et al., 2007). Podobně vysokou degradaci vykazuje antibakteriální látka triclosan (>90 %), (X. Chen et al., 2011; Stasinakis et al., 2007). Naopak látky jako jsou karbamazepin (antikonvulzivum) či diklofenak (nesteroidní antiflogistikum) se chovají perzistentně (Radjenovic et al., 2007).

Farmaka jsou vylučována organismem v různém množství. Pro příklad kyselina acetylsalicylová, karbamazepin, ibalgin či gemfibrozil jsou tělem vylučovány v míře menší než 5 %, protože dochází k jejich degradaci často již v organismu. Více (6–39 %) jsou vylučovány farmaka primidon, diklofenak a metoprolol. Antibiotika jako jsou norfloxacin a trimethoprim podléhají poměrně vysoké exkreci (40–69 %). Více než 70 % jsou vylučována farmaka typu amoxicillin a Tetracyklin (Hirsch et al., 1999; Huschek et al., 2004; Jjemba, 2006).

### 3.2.2.1 Legislativní limity PPCP

V současné době jsou regulovány pouze některé látky (například diklofenak v Pákistánu, Bangladéži, Nepálu a Indii), (Balmford, 2013). V jiných zemích není známa žádná regulace těchto látek, a i z těchto důvodů jsou detekovány ve vysokých koncentracích po celém světě. V současné době je připravována nová směrnice EU, která bude měnit rámcovou směrnici o vodě, o podzemních vodách a o environmentálních kvalitách, viz. tab. 2 (EPA, 2022).

Tab. 2 Limity pro vybrané PPCP navržené novou směrnicí EU, RP–NEK (norma environmentální kvality vyjádřena jako průměrná roční hodnota), NPK–NEK (norma environmentální kvality vyjádřená jako nejvyšší přípustná hodnota, která nesmí být překročena)

<b>Podzemní vody</b>				
<b>Název látky ↓</b>	<b>NEK (µg/l)</b>			
<b>Karbamazepin</b>	0,25			
<b>Sulfamethoxazol</b>	0,01			
<b>Povrchové vody</b>				
<b>Název látky ↓</b>	<b>RP–NEK Vnitrostátní vody (µg/l)</b>	<b>RP–NEK Ostatní vody (µg/l)</b>	<b>NPK–NEK vnitrostátní vody (µg/l)</b>	<b>NPK–NEK ostatní vody (µg/l)</b>
<b>Bisfenol A</b>	$3,4 \times 10^{-5}$	130	51	0,005
<b>Karbamazepin</b>	2,5	0,25	$1,6 \times 10^{-1}$	
<b>Diklofenak</b>	0,04	0,004	250	25
<b>Erytromycin</b>	0,5	0,05	1	0,1
<b>Estron</b>	$3,6 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$		
<b>Ibuprofen</b>	0,22	0,022		

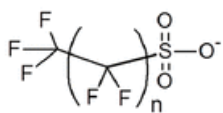
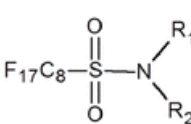
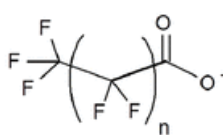
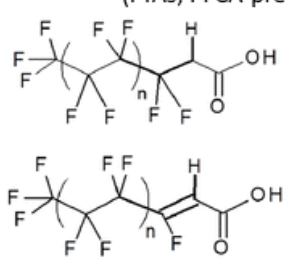
### 3.2.2.2 Přítomnost PPCP ve skládkových vodách

Studie prováděná (Sui et al., 2017) se věnovala detekci PPCP ve skládkových vodách v Číně. Vzorky podrobené analýze vykazovaly koncentrace sumy 18 PCPPs v rozsahu od 0,39–349 µg/l. Navazující studie (Yu et al., 2020) se následně zabývala vlivem této skládky na podzemní a povrchovou vodu v blízkém okolí (2,6–4 km). Bylo zjištěno, že koncentrace sumy 18 PPCP se pohybovaly pod mezí kvantifikace (z ang. Limit of Quantification; <LOQ) po hodnotu 53,6 ng/l. V případě vzorků z povrchových vod byly zjištěny koncentrace sumy 18 PPCP v intervalu od <LOQ–112 ng/l. Tato studie poukázala na možný vliv skládkových vod na podzemní i povrchové vody. Další studie zabývající se koncentrací PPCP byla provedena (Yi et al., 2017) a zaměřovala se na skládkové vody ze skládky komunálního odpadu v Malajsii (Singapur). Koncentrace sumy 29 PPCP se pohybovala od <LOQ po 473, 97 ng/l. Analýzou PPCP ve skládkových vodách se zabývala i další čínská studie (Wu et al., 2021), která analyzovala sumu 70 PPCP. Výsledky se pohybují v rozmezí 3–1390 ng/l.

### 3.2.3 Perfluorované a polyfluorované látky

Perfluorované a polyfluorované látky se souhrnně označují zkratkou PFAS (z angl. per- and polyfluoroalkyl substances). PFAS jsou látky složené z alifatického uhlíkového řetězce, kde jsou molekuly vodíku buď nahrazeny fluorem všechny (per-fluorované) nebo z části (poly-fluorované), viz. tab. 3. Energie chemické vazby mezi uhlíkem a fluorem  $536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (síla vazby C–F) způsobuje vysokou stabilitu této skupiny látek (Cordner et al., 2019; Mulabagal et al., 2018). Právě díky vysoké stabilitě, inertnosti vůči (bio)degradaci a následné všudypřítomnosti v životním prostředí si tyto látky vysloužily označení „forever chemicals“. Jedná se o látky amfifilní, jejichž jedna část molekuly se skládá z hydrofobního alkylového řetězce a druhá z hydrofilní funkční skupiny (Voogt a Saez, 2006). Pro průmyslovou výrobu PFAS byly využívány dva procesy, z nichž první je telomerizace a druhý způsob je elektrochemická fluorace (Vyas et al., 2007). V současné době je pro výrobu PFAS využívána pouze telomerizace, neboť tímto procesem vznikají kratší lineární struktury, které jsou využitelnější pro průmyslové a komerční účely (De Silva et al., 2009).

Tab. 3 Příklady PFAS s jednotlivými funkčními skupinami. Převzato a upraveno dle (Benskin et al., 2012).

Per-/Polyfluoralkylové látky (PFASs)	
Kyseliny perfluoralkylové (PFAAs)	Prekurzory kyseliny perfluoralkylové (PFAAs -prekurzory)
<p>Perfluoroalkyl sulfonáty (PFSAs)</p>  <p>n=3, PFBS n=5, PFHxS n=7, PFOS n=9, PFDS</p>	<p>Perfluorooktan sulfonamidy (FOSAs; PFOS-prekurzory)</p>  <p><math>R_1, R_2 = \text{H}</math> } FOSA  <math>R_1 = \text{CH}_2\text{COOH}</math>  <math>R_2 = \text{H}</math> } FOSAA  <math>R_1 = \text{CH}_2\text{COOH}</math>  <math>R_2 = \text{CH}_3</math> } MeFOSAA  <math>R_1 = \text{CH}_2\text{COOH}</math>  <math>R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3</math> } EtFOSAA</p>
<p>Perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (PFCAs)</p>  <p>n=2, PFBA n=3, PFPeA n=4, PFHxA n=5, PFHpA n=6, PFOA n=7, PFNA n=8, PFDA n=9, PFUnDA n=10, PFDODA n=12, PFTDA</p>	<p>Fluorované telomerní kyseliny (FTAs; PFCA-prekurzory)</p>  <p>n = 2, 6:2 FTCA n = 3, 8:2 FTCA n = 4, 10:2 FTCA</p> <p>n = 2, 6:2 FTUCA n = 3, 8:2 FTUCA n = 4, 10:2 FTUCA</p>



Tyto látky jsou široce využívány jak v průmyslu, tak i pro výrobu běžných domácích produktů. Pro jejich výjimečné vlastnosti (odpuzování vody, výborná chemická a tepelná stabilita, odolnost vůči rozkladu) nacházejí uplatnění v celé řadě aplikací jako jsou nepřilnavé teflonové povrchy, potravinové obaly, impregnace, koberce, hasící pěny či běžkařské vosky (Cordner et al., 2019; Fàbrega et al., 2014; Fraser et al., 2013). Výroba těchto látek započala v 50. letech 20. století a řada z nich se vyrábí dodnes (Armitage et al., 2006). Látky PFOS a PFOA jsou detekovány v životním prostředí ve vysokých koncentracích a je jim věnována největší pozornost (Fàbrega et al., 2014). Jejich přítomnost byla již detekována ve skládkových vodách, v povrchových, a dokonce v pitných vodách, v půdě, v ovzduší, v tělech organismů, v rostlinách i v prachu (Bossi et al., 2005; Cai et al., 2012; Giesy et al., n.d.; Hu et al., 2016; Klenow et al., 2013; Stahl et al., 2009). Některé zástupce PFAS jsou FTOH (Fluorotelomer alkohol) je možné detekovat i v ovzduší, neboť jsou méně rozpustné ve vodě a mají vyšší tenzi par. Vzhledem k velmi vysoké perzistenci se předpokládá, že tyto látky bude možné detekovat v prostředí ještě několik stovek let (Shoeib et al., 2011).

Člověk je těmito látkám nejvíce vystavován při konzumaci (kontaminovaných) potravin balených do obalů s obsahem PFAS či pitím kontaminované vody. V těle se může kumulovat v krevním séru či v některých orgánech (Jain, 2018; Kato et al., 2011). S expozicí PFAS je spojována řada zdravotních rizik, zejména karcinogenita, jejímiž nejčastěji zasaženými orgány jsou ledviny, játra, vaječníky a varlata (Arrieta–Cortes et al., 2017; Cui et al., 2020; Lau et al., 2007). Mohou také negativně ovlivňovat reprodukci či porodní váhu novorozenců. PFAS dále mohou vykazovat imunotoxické účinky či narušovat endokrinní soustavu (Bell et al., 2021; Di Nisio et al., 2020).

PFAS jsou vzhledem ke své struktuře velmi perzistentní a pravděpodobně nejsou schopny biodegradace. V současné době existuje omezené množství informací o schopnosti rozkladu vazby C–F za pomoci bakterií, hub či jiných organismů, a přestože výsledky některých studií naznačují schopnost biodegradace, jiné tyto názory nesdílí (Huang a Jaffé, 2019; Kwon et al., 2014; Liou et al., 2010). K odstranění PFAS jsou proto obecně používány velmi energeticky náročné fyzikálně chemické procesy jako je např. incinerace, chemická oxidace či redukce (Bulusu et al., 2020; Gao a Chorover, 2012; Hori et al., 2005; Qian et al., 2016; Watanabe et al., 2016).

### 3.2.3.1 Legislativní limity PFAS

Pro pitnou vodu zavedla Agentura pro ochranu životního prostředí (z angl. U.S. Environmental Protection Agency; USEPA) limit 70 ng/l pro látky PFOS a PFOA (EPA, 2016). Tento limit však musela na základě nových vědeckých poznatků upravit na přípustnou koncentraci 4 ng/l pro pitné vody (EPA, 2023). Směrnice Evropské Unie (2020/2184/ES) vyžaduje limit 100 ng/l pro sumu 20 vybraných látek PFAS a 500 ng/l pro všechny analyty PFAS (EU, 2020). Pro Českou republiku je stanovena norma environmentální kvality (NEK) pro povrchové vody na nejvyšší přípustnou koncentraci 36 000 ng/l pro PFOS dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. (Česká republika, 2015). Co se týče Dánské legislativy, je pro pitné vody stanoven limit 2 ng/l pro sumu čtyř látek (PFOS, PFOA, PFNA a PFHxS), (DHI, 2021). V současné době je navrhována nová směrnice EU měnící směrnici o vodě (2000/60/ES), o podzemních vodách (2006/116/ES) a o normách environmentální kvality (2008/105/ES), která slibuje regulaci 24 zástupců PFAS, jejichž RP-NEK (norma environmentální kvality vyjádřena jako průměrná roční hodnota) nesmí překročit koncentraci 4,4 ng/l pro vnitrozemní a ostatní povrchové i podzemní vody (EPA, 2022).

V letech 2009, 2019 a 2022 se látky PFOA (kyselina perfluorooktanová), PFOS (perfluorooktansulfonát) a PFHxS (perfluorohexansulfonát) dostaly díky perzistenci a prokázaným negativním účinkům na organismy a životní prostředí na seznam Stockholmské úmluvy a podléhají souvisejícím restrikcím (UNEP Chemicals, 2022). Látka PFOS, její soli a deriváty jsou Stockholmskou úmluvou (resp. prostřednictvím Nařízení o POPs (EU 2019/1021)) zakázány ve výrobcích uváděných na trh v koncentracích vyšších než 10 mg/kg. Dále toto nařízení Evropské unie stanovilo přípustnou koncentraci pro PFOA na hodnotu 0,025 mg/kg a pro její soli na 1 mg/kg. Stejně limity pro PFOA byly stanoveny pro látku PFHxS (0,025 mg/kg) i pro její soli (1 mg/kg), (EU, 2019).

### 3.2.3.2 Přítomnost PFAS ve skládkových vodách

(Fuertes et al., 2017) zjišťovali koncentrace celkem 16 PFAS ve skládkových vodách čtyřech španělských skládek komunálního odpadu. V neupravených skládkových vodách byly naměřeny hodnoty sumy PFAS od 632,9 ng/l do 1378,9 ng/l. Do studie byly zahrnuty i upravené skládkové vody pomocí membránového bioreaktoru a dvoustupňové ultrafiltrace. Úprava skládkových vod se projevila ve vyšší koncentraci kyseliny perfluorhexanové (PFHxA) a

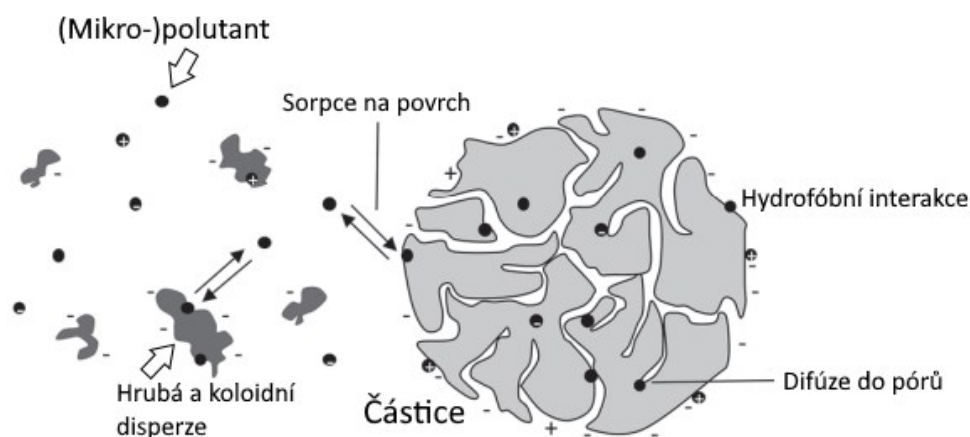
kyseliny perfluoropentanové (PFPeA), což bylo vysvětleno rozkladem neznámých prekurzorů a současně zdržením perfluoroalkylkarboxylových kyselin.

V německé studii prováděné (Busch et al., 2010) bylo analyzováno 43 PFAS ve 22 skládkách. V neupravených skládkových vodách byly naměřeny koncentrace od 31 ng/l do 12,819 ng/l a v upravených 4 ng/l–8060 ng/l. V neupravených skládkových vodách byly nejvýznamněji zastoupeny kyselina perfluorbutanová (PFBA) a perfluorbutan sulfonát (PFBS). Pro úpravu skládkových vod byla v tomto případě použita revezní osmóza, nanofiltrace a aktivní uhlí.

V další studii (Y. Chen et al., 2023) byla zjišťována koncentrace sumy 26 PFAS ve skládkových vodách ze skládky komunální, inertní, ze skládky ukládající popel z incinerace odpadu, skládkového plynu, dešťové vody a podzemní vody ve státě Florida. Výsledky ukázaly nejvyšší koncentrace PFAS ve vzorcích ze skládkových vod ze skládky komunálního odpadu 10 000 ng/l. Dominantními skupinami byly především látky PFCA a PFAA–prekurzory.

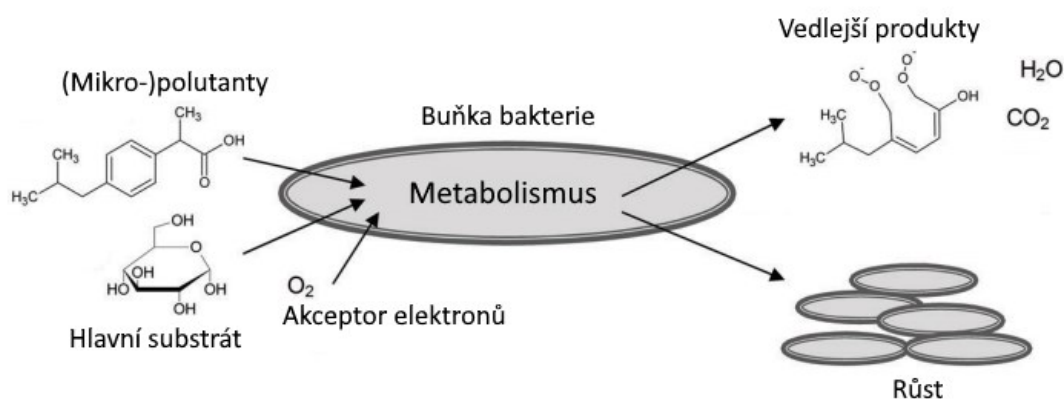
### 3.2.4 Osud organických polutantů a mikropolutantů v životním prostředí

Jak bylo zmíněno v předchozím textu, organické (mikro)polutanty mohou v životním prostředí podléhat sorpci, biologické transformaci či abiotickému rozkladu. V případě sorpce, dochází k přenosu analytu na pevný nosič (hrubé či koloidní částice), (Pomiès et al., 2013) viz obr. 4. Sorpce vzniká působením slabých nekovalentních vazeb a nejčastěji jsou sorbovány hydrofobní látky (Barret et al., 2010; Katsoyiannis a Samara, 2007). Znečišťující látky sorbované na pevné částice se dále mohou distribuovat do životního prostředí (využívání čistírenských kalů pro zemědělství atp.) a zvyšovat tak riziko kontaminace těmito látkami (Margot et al., 2015).



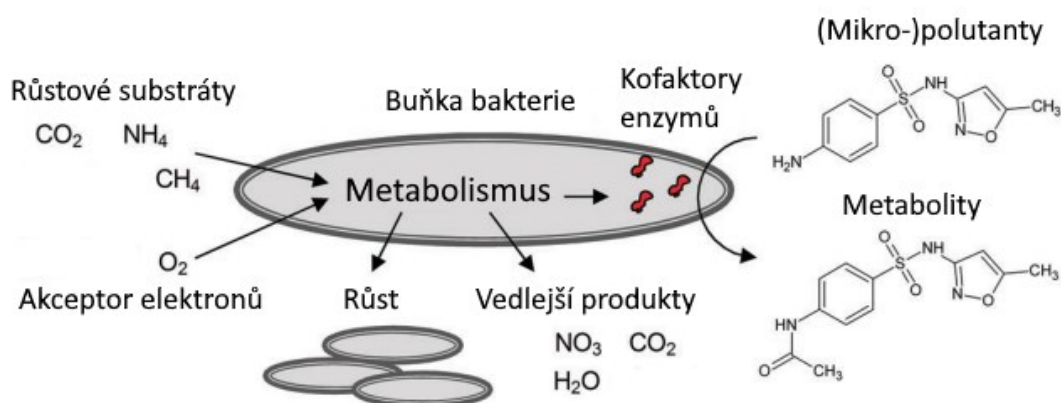
Obr. 4 Sorpce (mikro)polutantů na pevné částice. Převzato a upraveno dle (Margot et al., 2015).

Dalším možným osudem (mikro)polutantů v životním prostředí je mikrobiální degradace zejména za účasti bakterií (viz. obr.5). Bakterie metabolizují nejčastěji hydrofilní (mikro)polutanty, neboť se v případě bakterií jedná o intracelulární degradaci a rozklad závisí na rozpustnosti látek. Dalšími faktory ovlivňující biologickou transformaci jsou pH (působí na enzymatickou aktivitu), teplota (optimální teplotní podmínky pro degradaci), (Cirja et al., 2008), množství bakterií schopných degradovat (mikro)polutanty a samotná schopnost degradace (mikro)polutantů (Joss et al., 2006). Výhodou této degradace je využívání odbourávané látky jako zdroj energie nebo uhlíku pro organismus (Benner et al., 2013).



Obr. 5 Metabolismus (mikro)polutantů pomocí bakterií, příklad na látce ibuprofen. Převzato a upraveno dle (Margot et al., 2015).

Podobným příkladem je kometabolismus (viz obr.6). Enzymy bakterií metabolizují znečišťující látky díky strukturní podobnosti jiných látek. Jedná se o nespecifické enzymy (např. monooxygenázy, dioxygenázy či hydroxylázy (Fischer a Majewsky, 2014).



Obr. 6 Kometabolismus (mikro)polutantů pomocí bakterií, příklad na látce sulfamethoxazol. Převzato a upraveno dle (Margot et al., 2015).

Abiotický rozklad představuje hydrolytické či fotolytické štěpení vazeb. Schopnost takto rozkládat (mikro)polutanty fotolýzou však spočívá v turbiditě a v intenzitě slunečního záření (Ying et al., 2013).

## 4 CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY

Stanoveným cílem této diplomové práce byla analýza organických polutantů v českých a dánských skládkových vodách v kapalných a pevných vzorcích, které byly odebrány přímo v jímce skládkových vod či v její těsné blízkosti a dále kvalitativní a kvantitativní srovnání přítomných organických polutantů a mikropolutantů vzhledem k faktu, že dánské skládky byly uzavřeny již před více než 20 lety.

Stanovené hypotézy této práce:

- Skládkové vody obsahují organické polutanty a mikropolutanty v provozovaných či čerstvě uzavřených (ČR) i v po dlouhou dobu uzavřených skládkách (Dánsko)
- Skládkové vody mohou představovat nezanedbatelný zdroj znečištění životního prostředí vzhledem ke koncentracím organických polutantů
- Koncentrace stanovené ve skládkových vodách a kvalitativní složení polutantů ve skládkových vodách z České republiky a Dánska se budou lišit

## 5 METODICKÁ ČÁST

### 5.1 Materiál a metody

#### 5.1.1 Použitý materiál a chemikálie

Aceton pro HPLC	Chromservis, ČR
Delor 103 (D103)	Chemko Strážske, SR
Dichlormethan pro HPLC	Chromservis, ČR
Dusík 99,99%	Linde, ČR
Ethanol 96%	Fagron, ČR
Ethylester kyseliny octové pro HPLC	Chromservis, ČR
Hexachlorbenzen (HCB) 99%	Sigma–Aldrich, Německo
Hydroxid amonný 22%, p.a.	Sigma–Aldrich, Německo
Kolonky CHROMABOND C <sub>18</sub> ec	Macherey–Nagel, Německo
Kolonky Oasis HLB	Waters, USA
Kolonky Supelco Supelclean™	Macherey–Nagel, Německo
Kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) ≥99,9%	Sigma–Aldrich, Německo
Kyselina chlorovodíková 35%, p.a.	Lach–Ner, ČR
Kyselina sírová 96%, p.a.	Lach–Ner, ČR
Methanol pro HPLC	Chromservis, ČR
Peroxid vodíku ≥ 30%	Fluka, Německo
Písek mořský	Lach–Ner, ČR
SPE Disky ENVI™–18	Sigma–Aldrich, Německo

#### 5.1.2 Přístrojové vybavení

Analytické váhy AE 240	Mettler, Švýcarsko
Autosampler CombiPAL	CTC, Švýcarsko
Autosampler CP 8400	Bruker, USA
Centrifuga EBA 20	Hettich, Německo
Centrifuga MIKRO 120	Hettich, Německo
SPE Vacuum manifold	Waters, USA
ASE 200 Accelerated Solvent Extraction System	Dionex, USA
Extrakční manifold	Waters, USA
Hmotnostní detektor 240–MS	Varian, USA
Kolona Agilent Poroshell 120 ECC18 (100 mm×3 mm; 2,7 μm)	Agilent, USA
Kolona DB–5ms	Agilent, USA
Kolona Xselect CSHTM C18 (2,5 μm)	Waters, USA
Kapalinový chromatograf Nexera x2 HPLC systém	Schimadzu, Japonsko
Kapalinový chromatograf s hmotnostní detekcí Agilent 6470	
Triple Quadrupole LC/MS systém	Agilent, USA
Lyofilizátor	Labio, ČR
Magnetická míchačka MS–H–S	Dlab, Čína
pH metr pH7110 set	Inolab s.r.o, ŠR
Plynový chromatograf s hmotnostní detekcí SCION SQ	Bruker, USA
Ultrazvukový čistič K–12	Kraintek, ČR
Vortex mixér ZX Class VELP	Scientifica, Itálie

### 5.1.3 Použité standardy

17alfa-Estradiol	Toronto Research Chemicals
17beta-Estradiol	Sigma-Aldrich
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanol (8:2 FTOH)	Sigma-Aldrich
1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (6:2 FTOH)	Sigma-Aldrich
1-Perfluoroheptyl ethanol (7:2 FTOH)	Wellington laboratories
2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoic acid (GenX)	Apollo Scientific Ltd
2H-Perfluoro-2-dodecenoic acid (FDUEA)	Wellington laboratories
2-Perfluorobutyl ethanol (FBET)	Wellington laboratories
2-Perfluorodecyl ethanol (FDET)	Wellington laboratories
3-Perfluoroheptyl propanoic acid (PFHpPA)	Wellington laboratories
6-Chloroperfluorohexylphosphonic acid (Cl-PFHxPA)	Wellington laboratories
8-Chloroperfluorooctyl-phosphonic acid (Cl-PFOPA)	Wellington laboratories
Acesulfam	Sigma-Aldrich
Acetaminofen (Paracetamol)	Sigma-Aldrich
Amitriptylin	Sigma-Aldrich
Atenolol	Sigma-Aldrich
Atorvastatin	Sigma-Aldrich
Azitromycin	Sigma-Aldrich
Benzotriazol	Sigma-Aldrich
Celiprolol	European Pharmacopoeia
Cetirizin	Alfa Aesar
Citalopram	European Pharmacopoeia
Daidzein	Toronto Research Chemicals
Diklofenak	Sigma-Aldrich
Equilin	Sigma-Aldrich
Equol	Sigma-Aldrich
Erytromycin	Sigma-Aldrich
Estriol	Sigma-Aldrich
Estron	Sigma-Aldrich
Ethinylestradiol	Sigma-Aldrich
Flukonazol	Alfa Aesar
Fluorinated telomer acid (3:3), (3:3 FTA)	SynQuest laboratories
Fluorinated telomer acid (5:3), (5:3 FTA)	SynQuest laboratories
Fluorinated telomer acid (7:3), (7:3 FTA)	SynQuest laboratories
Fluorinated telomer sulfonate (10:2), (10:2 FTS)	SynQuest laboratories
Fluorinated telomer sulfonate (4:2), (4:2 FTS)	SynQuest laboratories
Fluorinated telomer sulfonate (6:2), (6:2 FTS)	SynQuest laboratories
Fluorinated telomer sulfonate (8:2), (8:2 FTS)	SynQuest laboratories
Furosemid	European Pharmacopoeia
Gabapentin	Sigma-Aldrich
Genistein	Sigma-Aldrich
Hydrochlorothiazid	Alfa Aesar
Ibuprofen	Sigma-Aldrich
Ibuprofen-2-hydroxy	Sigma-Aldrich
Irbesartan	European Pharmacopoeia
Johexol	Sigma-Aldrich
Jomeprol	Ehrenstorfer



Jopromid	European Pharmacopoeia
Karbamazepin	Sigma–Aldrich
Ketoprofen	Sigma–Aldrich
Klaritromycin	Sigma–Aldrich
Kotinin	European Pharmacopoeia
Kyselina salicylová	European Pharmacopoeia
Lamotrigin	Sigma–Aldrich
Metformin	Sigma–Aldrich
Metoprolol	Alfa Aesar
Metylparaben	Sigma–Aldrich
Mirtazapin	European Pharmacopoeia
Naproxen	Sigma–Aldrich
N–ethyl–perfluoro–1–octane sulfonamide (nEt PFOSA)	SynQuest laboratories
N–ethyl–perfluoro–1–octanesulfonamidoacetate (nEt FOSAA)	Wellington laboratories
N–methyl–perfluoro–1–butane sulfonamide (nMet PFBSA)	SynQuest laboratories
N–methyl–perfluoro–1–octanesulfonamide (nMet PFOSA)	SynQuest laboratories
N–methyl–perfluoro–1–octanesulfonamidoacetate (nMet FOSAA)	Wellington laboratories
Noretindron	Sigma–Aldrich
Norgestrel	Supelco
O–desmethyltramadol	LGC
Omeprazol	Aeros Organics
Oxypurinol	Sigma–Aldrich
Paraxanthin	Sigma–Aldrich
Perfluoro–1–octanesulfonamidoacetate (FOSAA)	Wellington laboratories
Perfluorobutane sulfonate (PFBS)	SynQuest laboratories
Perfluorodecane sulfonate (PFDS)	Sigma–Aldrich
Perfluorodecylphosphonic acid (PFDPa)	Wellington laboratories
Perfluoroheptane sulfonate (PFHpS)	SynQuest laboratories
Perfluorohexane sulfonate (PFHxS)	SynQuest laboratories
Perfluorohexylphosphonic acid (PFHxPA)	Wellington laboratories
Perfluoro–n–butanoic acid (PFBA)	SynQuest laboratories
Perfluoro–n–decanoic acid (PFDA)	Sigma–Aldrich
Perfluoro–n–dodecanoic acid (PFDoDA)	SynQuest laboratories
Perfluoro–n–heptanoic acid (PFHpA)	SynQuest laboratories
Perfluoro–n–hexanoic acid (PFHxDA)	SynQuest laboratories
Perfluoro–n–nonanoic acid (PFNA)	SynQuest laboratories
Perfluoro–n–octanoic acid (PFOA)	SynQuest laboratories
Perfluorononane sulfonate (PFNS)	Wellington laboratories
Perfluoro–n–pentanoic acid (PFPeA)	SynQuest laboratories
Perfluoro–n–tetradecanoic acid (PFTeDA)	SynQuest laboratories
Perfluoro–n–tridecanoic acid (PFTrDA)	Sigma–Aldrich
Perfluoro–n–undecanoic acid (PFUnDA)	SynQuest laboratories
Perfluorooctane sulfonamide (PFOSA)	SynQuest laboratories
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	SynQuest laboratories
Perfluorooctylphosphonic acid (PFOPA)	Wellington laboratories
Perfluoropentane sulfonate (PFPeS)	Wellington laboratories
Perfluoropropane sulfonate (PFPrS)	Wellington laboratories

Potassium perfluoro-4-ethylcyclohexane-sulfonate; isomeric mix (PFCHES)	Wellington laboratories
Potassium-11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate (11 CIPF3OUDS)	Wellington laboratories
Potassium-9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate (9 CIPF3ONS)	Wellington laboratories
Primidon	Sigma-Aldrich
Propylparaben	USP
Sacharin	Alfa Aesar
Sodium (1H,1H,2H,2H – perfluorooctyl-1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl) phosphate (6:2/8:2 diPAP)	Wellington laboratories
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl phosphate (8:2 PAP)	Wellington laboratories
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl phosphate (6:2 PAP)	Wellington laboratories
Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl) phosphate (8:2 diPAP)	Wellington laboratories
Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) phosphate (6:2 diPAP)	Wellington laboratories
Sodium bis(perfluorohexyl) phosphinate (6:6 PFPi)	Wellington laboratories
Sodium bis(perfluorooctyl) phosphinate (8:8 PFPi)	Wellington laboratories
Sodium dodecafluoro-3H-4, 8-dioxanonanoate (NaDONA)	Wellington laboratories
Sodium perfluoro-1-dodecanesulfonate (PFDoS)	Wellington laboratories
Sodium perfluoro-1-tridecanesulfonate (PFTrDS)	Wellington laboratories
Sodium perfluorohexylperfluorooctyl phosphinate (6:8 PFPi)	Wellington laboratories
Sukralóza	Sigma-Aldrich
Sulfametazin	Sigma-Aldrich
Sulfametoxazol	Fluka
Sulfanilamid	Sigma-Aldrich
Sulfapyridin	Fluka
Telmisartan	European Pharmacopoeia
Tramadol	Sigma-Aldrich
Triklosan	Sigma-Aldrich
Trimetoprim	Sigma-Aldrich
Valsartan	European Pharmacopoeia
Venlafaxin	European Pharmacopoeia
Zearalenol	Toronto Research Chemicals

## 5.2 Popis lokalit

Pro analýzu organických polutantů a mikropolutantů ve skládkových vodách bylo vybráno celkem 9 českých skládek komunálního odpadu a 9 dánských skládek odpadu, z nichž 2 skládky zpracovávaly nebezpečný odpad a 7 komunální. Srovnání skládek v obou zemích bylo zvoleno vzhledem k velmi rozdílné strategii nakládání s odpadem a legislativě. Vzorovací období probíhalo od srpna po listopad v roce 2022. V případě kapalných vzorků z jímek průsakových vod docházelo k odběru vzorků do vzorkovnic z rozdílného materiálu (polypropylen, sklo), aby se předešlo sorpci různých analytů na daný materiál. Pro analýzu PPCP a PCB byly vzorky sbírány do skleněných vzorkovnic o objemu 2 l. V případě stanovení PFAS bylo nutné odebírané vody uchovávat v polypropylenových vzorkovnicích s objemem opět 2 l. Všechny kapalně vzorky byly dále uchovávány v chladu s teplotou nepřesahující 5 °C. Na území českých skládek proběhlo dále vzorkování pevných vzorků půd sedimentů ze dna jímek, které byly uchovávány v polypropylenových nádobách (50 ml). Vzorky sedimentů nebyly odebrány na všech 9 českých skládkách, z důvodu nepřítomnosti sedimentu v jímce či malé přístupnosti jímkou. Tyto sedimenty byly odebírány za účelem detekce adsorbovaných (zejména hydrofobních) látek, které se na dané lokalitě nahromadily v určitém časovém intervalu v sedimentu jímkou. Dále byly na vybraných lokalitách odebrány reprezentativní kapalně vzorky svodných drénů, zajišťující odvod srážkové vody do nejbližšího recipientu. Všechny skládky, na jejichž území probíhalo vzorkování, jsou v této diplomové práci anonymizovány na žádost provozovatelů skládek.

Tab. 4 Přehled všech analyzovaných kapalných vzorků

<b>Vzorky z českých skládek</b>			
<b>Název vzorku</b>	<b>Druh skládky</b>	<b>Místo odběru</b>	<b>Provoz skládky</b>
Skládka 1A	Komunální skládka (KO)	Jímka A skládkových vod	Uzavřena (2021)
Skládka 1B	Komunální skládka (KO)	Jímka B skládkových vod	Uzavřena (2021)
Skládka 1C	Komunální skládka (KO)	Potok ze skládky	–
Skládka 2	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	V provozu
Skládka 3A	Komunální skládka (KO)	Jímka A skládkových vod	V provozu
Skládka 3B	Komunální skládka (KO)	Jímka B skládkových vod	V provozu
Skládka 4	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	V provozu
Skládka 5A	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	V provozu
Skládka 5B	Komunální skládka (KO)	Čerpací jímka pro recirkulaci	V provozu
Skládka 6	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	V provozu
Skládka 7	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	V provozu
Skládka 8	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena (2018)
Skládka 9A	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	V provozu
Skládka 9B	Komunální skládka (KO)	Povrchový odvod dešťové vody ze skládky	–

<b>Vzorky z dánských skládek</b>			
Skládka D1	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D2	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D3	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D4	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D5	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D6	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D7	Skládka nebezpečného odpadu (NO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D8	Skládka nebezpečného odpadu (NO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena
Skládka D9	Komunální skládka (KO)	Jímka skládkových vod	Uzavřena

Tab. 4 popisuje všechny odebrané kapalně vzorky. Místa odběru jsou definována následovně: vzorky označené jako „Jímka skládkových vod“ jsou odběry, které byly vzorkovány přímo z jímky skládkových vod. Dále pak písmenem v téže vzorku je označen jiný odběr skládkových vod v případě, že se na dané lokalitě vyskytovaly dvě rozdílné jímky. Vzorek (1C), jehož místo odběru je označeno jako „Potok ze skládky“ je takový vzorek, který byl odebrán v těsné blízkosti jímky skládkových vod z povrchové vody a který viditelně opouštěl území skládky. Vzorek (5B) s označením místa odběru „Čerpací jímka pro recirkulaci“ popisuje odběr ze zařízení určené k čerpání skládkových vod z jímky zpět na skládku tzv. recirkulace (tato čerpací jímka nebyla přímo ve styku s jímkou skládkových vod). Vzorek s označením „povrchový odvod dešťové vody ze skládky“ označuje strouhu podél skládky pravděpodobně sloužící k odvodu dešťové vody (9B). Tato strouha viditelně opouštěla území skládky. Vzorky z dánských skládek byly odbírány asi po 20letém ukončení provozu. V případě vzorků z uzavřených českých skládek je rok ukončení zaznamenán v tab. 4.

### 5.3 Použité metody

#### 5.3.1 Extrakce pevnou fází C18 (Disky ENVITM–18) pro stanovení koncentrace PCB

Vzorky byly nejprve filtrovány, pomocí filtrační aparatury a filtrů o velikosti pórů 1,4  $\mu\text{m}$ , 0,8  $\mu\text{m}$  a 0,45  $\mu\text{m}$ . Extrakční metoda byla provedena, dle již publikovaného protokolu Šrédlová (2015) s drobnou optimalizací některých kroků. Vzhledem k velké hustotě (až 1,11 g/ml), byl objem vzorků redukován na 100 ml. Do naměřeného objemu bylo přidáno 8 ml methanolu pro vyšší výtěžnost analytů.

Pro extrakci PCB byl použit SPE disk ENVI<sup>TM</sup>–18, který byl nejprve kondicionován 30 ml dichlormethanu (DCM) a poté stejným objemem methanolu a mili-Q vody (ultra čistá voda;  $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  při 25 °C). Po kondicionaci následovala samotná extrakce vzorku pomocí

podtlakové pumpy a následujících parametrů: podtlak cca 150 hPa, rychlost průtoku cca 30 ml/min. Poté byl extrakční disk podroben sušení téže pumpou s podtlakem cca 400 hPa po dobu 30 min. Extrakční disk byl dále eluován 30 ml DCM a případná zbytková voda v eluovaném vzorku byla odstraněna bezvodým síranem sodným. Dané rozpouštědlo bylo posléze postupně odpařeno a analyty byly převedeny do ethylesteru kyseliny octové (EtAc). Koncentrace sledovaných PCB v extraktu byla stanovena pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS).

### **5.3.2 Extrakce pevnou fází Oasis (Kolonky HLB) pro stanovení koncentrace PPCP, PFAS**

Ke vzorkům o objemu 500 ml bylo přidáno 250 mg kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) a následně se pH vzorku upravilo pomocí hydroxidu amonného (22 %) na hodnotu 7,5. Poté byly vzorky přefiltrovány (viz. kapitola 4.3.1).

Extrakce probíhala na pevné fázi pomocí SPE kolonek Oasis HLB 6cc, které byly nedříve zkondicionovány 3 ml methanolu a poté 3 ml mili-Q vody. Vzorky byly přeneseny do kolonek pomocí teflonových hadiček a podtlaku v manifoldu (průtok cca 50 ml/min). Po dokončení extrakce byly všechny kolonky opláchnuty 4 ml mili-Q vody a sušeny po dobu 5 min pomocí podtlakové pumpy cca 150 hPa. Eluce analytů probíhala pomocí 6 ml. Pro stanovení PPCP v získaném extraktu byla použita kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí (LC-MS/MS).

V případě PFAS byla metoda extrakce totožná s extrakcí PPCP s rozdílem používaného materiálu, aby nedocházelo ke kontaminaci vzorků skrze teflonové laboratorní nádoby. Vzhledem k velké koncentraci organických látek v extraktech způsobujících matriční efekt bylo nutné vzorky před analýzou purifikovat. Takto připravené vzorky byly analyzovány pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí (HPLC-MS/MS).

### 5.3.3 Extrakce pevných matric za zvýšené teploty a tlaku (ASE)

Vzorky byly nejprve podrobeny lyofilizací s následnou homogenizací. Extrakce probíhala podle metodiky vytvořené Čvančarovou (Čvančarová, 2009). K extrakci byly použity kovové patrony, jejichž dno bylo vyloženo filtračním papírem, následovalo cca 2 g mořského písku a dále vzorek o hmotnosti 3–4 g. Mrtvý objem patrony byl doplněn opět mořským pískem a zakončen filtračním papírem.

Podmínky ASE byly pro PCB následující: teplota 100 °C, tlak 13,8 MPa, 3× opakující se cyklus a statická fáze 5 min. Pro extrakci PCB bylo jako rozpouštědlo použita směs hexan:aceton (1:1, v/v). Vzniklé extrakty byly následně odpařeny do sucha pod proudem dusíku a rekonstituovány v 10 ml hexanu. Vzorky byly dále purifikovány pomocí směsi silikagelu a kyseliny sírové (viz. kapitola 4.3.2).

### 5.3.4 Detekce PCB plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (GC/MS)

Vzorky podrobené extrakci dle kapitoly 4.3.1 byly analyzovány pomocí plynového chromatografu Varian 450–GC s hmotnostním detektorem Varian 240–MS. Pro analýzu byla vybrána kolona DB–5MS (délka 30 m, vnitřní průměr 0,25 s tloušťkou stacionární fáze 0,25 µm). Jako nosný plyn bylo použito He (5.0), jehož průtoková rychlost činila 1 ml/min. Čas jedné analýzy trval 80 min, teplota injektoru činila 240 °C a objem nástřiku byl 1 µl. Teplotní program probíhal následovně: nejprve probíhal izotermálně při zavřeném děliči o teplotě 60 °C po dobu 1 min. Následně byl dělič otevřen (split ratio 1:50), přičemž teplota stoupala rychlostí 25 °C/min až na hodnotu 120 °C, následně rychlostí 2,5 °C/min na teplotu 240 °C, která byla udržována po dobu 28 min. Byla použita ionizace dopadem elektronu (EI) a byl měřen celkový proud iontů v rozsahu 140–410 m/z. K identifikaci jednotlivých kongenerů PCB byly následně použity hmotnostní spektra retenční časy se standardem D103, případně byly použity standardy jednotlivých kongenerů (viz. tab. 5). K vyhodnocení výsledků byl použit program MS Data Review.

Tab. 5 Seznam sledovaných analytů (kongenerů), jejich retenční časy, kvantifikační ion a LOQ – limit kvantifikace je vztažen na 1 ml kalibračního roztoku (stanoven jako nejnižší bod kalibrační křivky a splňující podmínku poměru signálu k šumu 10:1)

<b>Kongener PCB</b>	<b>Retenční čas (min)</b>	<b>Kvantifikační ion</b>	<b>LOQ (µg/ml)</b>
1	12,1	188,0	0,001
2	14,2	188,0	0,01
3	14,46	188,0	0,01
4+10	15,49	222,0	0,001
5+8	18,08	292,0	0,01
6	17,68	222,3	0,01
9+7	17,08	222,0	0,01
15	20,92	222,0	0,01
16	21,65	256,0	0,001
17	20,7	256,0	0,01
18	20,61	256,1	0,001
19	19,12	256,2	0,001
26+25	23,01	256,0	0,01
27+24	21,17	256,0	0,001
28+31	23,54	256,0	0,01
32	21,76	256,0	0,01
33	24,03	256,0	0,01
37	27,14	256,0	0,025
41+71	27,41	292,1	0,01
42	26,96	292,1	0,01
44	26,8	292,1	0,025
45	24,71	292,0	0,01
48+47	26,02	292,1	0,01
49	25,9	292,1	0,01
52	25,7	292,0	0,01
53	24,03	292,0	0,01
56+60	30,36	292,0	0,01
63	28,78	292,0	0,01
66+70	29,44	292,0	0,01
67	28,45	292,0	0,01
72+64	27,55	292,0	0,01
74	29,03	292,2	0,01
76	29,33	292,2	0,001
77	33,5	292,0	0,025
84+92	30,58	326,0	0,05
87	32,41	326,0	0,05
91	29,78	326,0	0,01
95	29,42	326,0	0,01
97	32,02	326,0	0,05

99	31,15	326,1	0,05
101+113	30,91	326,0	0,05
105	36	326,0	0,05
110	32,93	326,0	0,01
118	34,58	326,0	0,05
138	37,4	360,0	0,01
149	34,35	360,0	0,01
153	35,9	360,2	0,01
163	37,3	360,0	0,01
180	41,34	394,0	0,01

### 5.3.5 Detekce PFAS vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií s tandemovou hmotnostní detekcí (HPLC–MS/MS)

Extrakty, které byly získány pomocí extrakce viz. kapitola 4.3.2 se analyzovaly na vysokoúčinné kapalinové chromatografii s tandemovou hmotnostní detekcí (Kapalinový chromatograf Shimadzu Nexera X2 HPLC systém spojený s trojitým kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem Sciex 4500). Separace probíhala na koloně Agilent EclipsePlus C18 (3×50 mm; 1,8 µm). Pro detekci PFAS byla použita mobilní fáze A: 5 mM octanu amonného v mili-Q vodě a mobilní fáze B: 100 % methanol. Gradientová eluce byla upravena následovně:

Tab. 6 Hodnoty gradientové eluce pro detekci PFAS.

čas (min)	% fáze B
0,01	20
0,5	20
4	60
15	100
22	100
25	20

Hmotnostní spektrometr pracoval v pozitivním režimu ESI. Přechody v režimu MRM (monitorování vícenásobné reakce) jsou poznamenány v tab. 7. Čas jedné analýzy trval 30 minut, průtok mobilní fáze 0,6 ml/min a objem nástřiku 5 µl. K vyhodnocení výsledných dat byl použit program Analyst software. V tab. 7 jsou znázorněny nastavené hodnoty pro MS, přesněji: sledované analyty, jejich retenční čas, hodnoty v režimu trojitého kvadrupólu, akční potenciál, kolizní energie, výstupní potenciál a limity kvantifikace (stanoven jako nejnižší bod kalibrační křivky a splňující podmínku poměru signálu k šumu 10:1 v extraktu (ng/l)).



Tab. 7 Nastavené parametry pro MS: kvantifikační a konformační přechod, DP – akční potenciál, CE – kolizní energie, CXP – výstupní potenciál a LOQ – limit kvantifikace je vztažen na 1 ml kalibračního roztoku (stanoven jako nejnižší bod kalibrační křivky a splňující podmínku poměru signálu k šumu 10:1)

Analyt	RT (min)	Kvantifikační /konformační přechod (Da)	DP (v)	CE (V)	CXP (v)	LOQ (ng/ml)
PFBA	3,11	213 → 169	40	12	13	1
		213 → 168	40	16	55	
PFPeA	4,69	263 → 219	40	10	11	0,5
		263 → 69	40	52	7	
PFHxA	5,56	313 → 269	45	12	7	0,25
		313 → 119	45	24	5	
PFHpA	6,18	363 → 319	45	14	7	0,25
		363 → 319	45	12	11	
PFOA	6,85	413 → 369	50	14	15	0,25
		413 → 169	50	24	5	
PFNA	7,63	463 → 419	60	14	9	0,25
		463 → 219	60	24	9	
PFDA	8,44	513 → 469	65	18	11	0,25
		513 → 219	65	24	15	
PFUnDA	9,22	563 → 519	65	16	11	0,25
		563 → 269	65	26	9	
PFDoA	10	613 → 569	65	18	13	0,25
		613 → 319	65	26	13	
PFTrDA	10,7	663 → 619	65	20	13	0,25
		663 → 169	65	34	5	
PFTeDA	11,4	713 → 669	70	18	17	1
		713 → 169	70	34	5	
PFPrS	3,72	249 → 80	25	54	7	0,5
		249 → 99	25	32	7	
PFBS	4,91	299 → 80	30	62	7	0,1
		299 → 99	30	54	5	
PFPeS	5,64	349 → 80	85	76	7	0,25
		349 → 99	85	64	7	
PFHxS	6,21	399 → 80	60	88	7	0,25
		399 → 99	60	72	9	
PFHpS	6,86	449 → 80	90	94	5	0,25
		449 → 99	90	84	5	
PFOS	7,62	499 → 99	110	96	9	5
		499 → 80	115	100	7	
		499 → 80	110	106	7	
PFNS	8,41	549 → 80	120	112	5	0,25
		549 → 99	120	102	7	
PFDS	9,18	599 → 80	130	126	7	0,25
		599 → 99	130	114	7	
PFDoDS	10,7	699 → 80	150	130	7	0,25
		699 → 99	150	124	13	
n-Met-PFBSA	7,21	312 → 219	80	22	13	2,5
		312 → 65	80	52	7	
PFOSA	9,38	498 → 78	115	82	5	0,25
		498 → 79	115	98	7	
n-Et-PFOSA	11,8	526 → 169	95	34	7	2,5

		526 → 219	95	32	15	
n-Met-PFOA	11,2	512 → 169	65	34	7	2,5
		512 → 219	65	34	7	
3:3 FTA	4,66	241 → 178	55	10	7	0,5
		241 → 178	55	10	5	
5:3 FTA	6,3	341 → 237	65	18	9	0,5
		341 → 217	65	32	9	
7:3 FTA	7,87	441 → 337	75	16	7	0,25
		441 → 317	75	28	7	
9-Cl-PF3ONS	8,08	531 → 351	80	36	11	0,25
		531 → 83	80	78	7	
11-Cl-PF3OUdS	9,63	631 → 451	80	40	11	0,25
		631 → 83	80	88	7	
NaDONA	6,25	377 → 251	50	16	9	0,25
		377 → 85	50	66	7	
FRD903-GenX	5,73	329 → 285	35	8	11	0,5
		329 → 169	35	18	11	
FOSAA	8,29	556 → 498	80	38	13	1
		556 → 419	80	36	11	
n-Met-FOSAA	8,82	570 → 419	85	28	13	1
		570 → 483	85	22	11	
n-Et-FOSAA	9,24	584 → 419	80	28	13	1
		584 → 526	80	26	13	
4:2 FTS	5,49	327 → 307	70	26	11	0,5
		327 → 81	70	56	5	
6:2 FTS	6,79	427 → 407	70	32	11	0,25
		427 → 81	70	68	7	
8:2 FTS	8,41	527 → 80	120	108	5	1
		527 → 81	120	94	5	
10:2 FTS	9,99	627 → 607	85	42	15	1
		627 → 81	85	100	7	
4:2 FTOH	6,85	323 → 59	5	26	17	5
5:2 FTOH	8,2	373 → 59	5	42	5	5
6:2 FTOH	8,93	423 → 59	5	36	7	2,5
7:2 FTOH	10,3	473 → 59	5	48	7	1
8:2 FTOH	11	523 → 59	10	52	7	2,5
10:2 FTOH	12,6	623 → 59	10	78	13	2,5
6:6 PFPi	10,3	701 → 401	155	68	11	0,25
		701 → 63	155	130	11	
6:8 PFPi	11,5	801 → 501	65	72	13	0,25
		801 → 401	65	72	13	
8:8 PFPi	12,3	901 → 501	70	80	11	0,25
		901 → 63	70	130	5	
6:2 PAP	6,58	443 → 79	75	108	15	2,5
		443 → 97	75	38	29	
8:2 PAP	12,9	543 → 79	175	102	19	5
		543 → 97	175	76	5	
6:2/6:2 diPAP	11,3	789 → 97	90	86	9	2,5
		789 → 79	90	122	5	
6:2/8:2 diPAP	12,2	889 → 79	175	130	1	5
		889 → 97	175	86	31	
8:2/8:2 diPAP	12,9	989 → 79	135	124	11	5
		989 → 97	135	124	1	
PFHpPA	7,86	441 → 337	70	18	11	0,5
		441 → 317	70	28	9	
PFECHS	6,7	461 → 99	35	64	7	0,25

		461 → 381	35	38	3	
Cl-PFOPA	6,3	515 → 79	90	88	5	1
PFHxPA	4,69	399 → 79	90	80	5	0,5
Cl-PFHxPA	4,94	415 → 79	70	96	5	2,5
PFOPA	6,17	499 → 79	110	98	5	2,5
PFDDPA	7,72	599 → 79	130	110	19	0,5

### 5.3.6 Detekce PPCP kapalinovou chromatografií s hmotnostní detekcí (HPLC–MS/MS)

Připravené extrakty (viz. kapitola 4.3.1) byly analyzovány na 64 analytů PPCP (viz. tab. 9) v kapalinovém chromatografu s hmotnostní detekcí (Agilent 6470 Triple Quadrupole HPLC/MS Systém). Chromatograf byl vybaven kolonou Agilent Poroshell 120 EC–C18 (100×3 mm; 2,7 μm) a předkolonou Agilent Poroshell 120 EC–C18 (5×3 mm; 2,7 μm), přičemž kolonový prostor byl vyhříván na teplotu 40 °C. Pro stanovení PPCP byla použita mobilní fáze A: 0,5 nM fluoridu amonného v mili–Q vodě + 0,01 % kyseliny mravenčí a mobilní fáze B sestávala ze 100 % methanolu. Průběh gradientové eluce probíhal následovně:

Tab. 8 Hodnoty gradientové eluce pro detekci PPCP.

čas (min)	% fáze B
0	5
0,5	5
3,17	50
4,5	50
12,5	100
14,5	100
15,17	5
15,83	5

Časový úsek jedné analýzy byl 16,5 minut, přičemž průtok mobilní fáze byl 0,6 ml/min a objem nástřiku 2 μl. Analýza jednotlivých látek probíhala v hmotnostním spektrometru typu trojitý kvadrupol Agilent 6470, teplota zdroje byla nastavena na 180 °C a průtok plynu ve zdroji byl 6 l/min, tlak plynu 35 psi, teplota plynu 210 °C. Vzhledem k možným rušivým vlivům matrice byly všechny vzorky analyzovány metodou standartního přídatku a jejich koncentrace byla vždy 1, 5 a 25 ng/ml. V případě vysokých koncentrací sledovaných analytů, byly tyto vzorky zředěny příslušným rozpouštědlem (methanolem) a znovu analyzovány. Pomocí programu MassHunter Workstation Optimizer a Source Optimizer (Verze 10.0, SR1, Agilent) byly optimalizovány veškeré podmínky měření hmotnostního spektrometru (viz. tab. 9).

K výslednému vyhodnocování dat byl použit program MassHunter Workstation Quantitative Analysis (Verze 10.0, Agilent).

Tab 9. Seznam sledovaných analytů společně s jejich retenčním časem, kvantifikačním a konfirmačním přechodem (v tabulce jsou uvedeny pod sebou), polaritou, kolizní energií, napětím fragmentoru, CAV – napětí urychlovače kolizní cely (z angl. cell accelerator voltage) a limit kvantifikace (LOQ) je vztažen na 1 ml kalibračního roztoku (stanoven jako nejnižší bod kalibrační křivky a splňující podmínku poměru signálu k šumu 10:1)

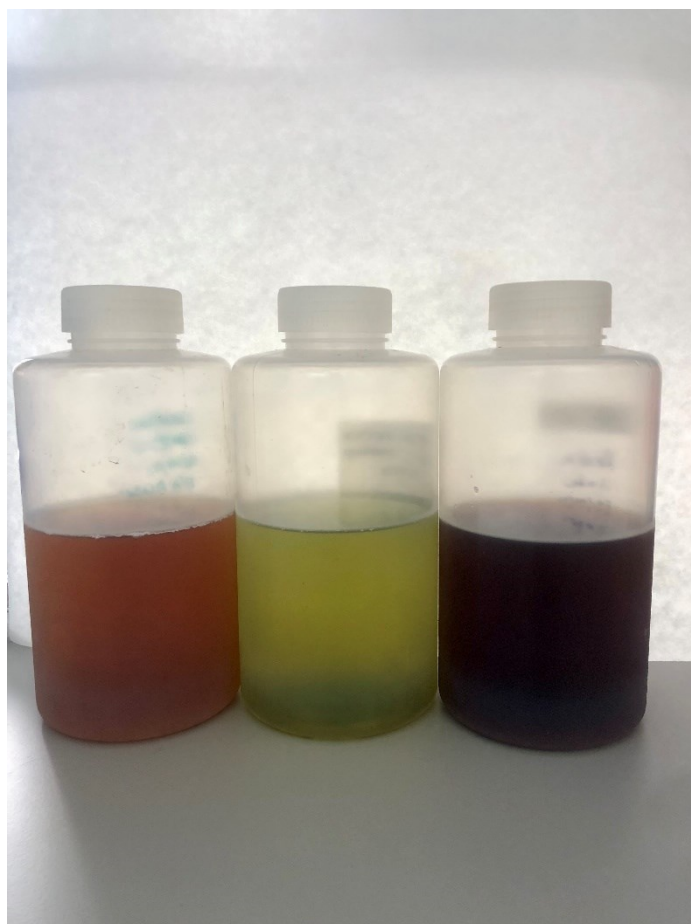
Farmaka a produkty osobní péče	RT (min)	Kvantifikační /konfirmační přechod (Da)	Polarita	Kolizní energie (V)	Napětí fragmentoru (V)	CAV (V)	LOQ (ng/ml)
17alfa-Estradiol	13,1	271,2 → 145,1	Nepolární	44	160	3	5
		271,2 → 183,1	Nepolární	48	160	3	
17beta-Estradiol	12,8	271,2 → 145,1	Nepolární	44	160	3	5
		271,2 → 183,1	Nepolární	48	160	3	
Acesulfam	3,5	162,0 → 82,0	Nepolární	12	65	4	0,25
		162,0 → 78,0	Nepolární	36	65	4	
Acetaminophen (Paracetamol)	4,2	152,1 → 65,0	Polární	32	100	3	0,25
		152,1 → 110,1	Polární	18	100	3	
Amitriptylin	11	278,2 → 233,1	Polární	16	120	4	0,1
		278,2 → 105,1	Polární	28	120	4	
Atenolol	3,9	267,2 → 145,1	Polární	28	120	3	0,1
		267,2 → 56,0	Polární	32	120	3	
Atorvastatin	14,3	559,3 → 440,2	Polární	24	165	3	0,1
		559,3 → 250,1	Polární	48	165	3	
Azithromycin	6,4	749,5 → 591,3	Polární	32	210	4	10
		749,5 → 573,3	Polární	40	210	4	
Bisfenol A (BPA)	11,5	227,1 → 212,1	Nepolární	20	115	4	2,5
		227,1 → 133,0	Nepolární	28	115	4	
Bisfenol F (BPF)	9,3	199,1 → 105,0	Nepolární	24	125	4	5
		199,1 → 93,0	Nepolární	24	125	4	
Cetirizin	12	389,2 → 201,0	Polární	20	110	3	0,1
		389,2 → 165,1	Polární	48	110	3	
Citalopram	7,5	325,2 → 109,1	Polární	28	95	4	0,1
		325,2 → 234,1	Polární	32	95	4	
Clarithromycin	11,8	748,5 → 158,0	Polární	32	100	4	0,1
		748,5 → 590,3	Polární	20	100	4	
Daidzein	8,7	253,1 → 223,0	Nepolární	40	145	4	0,1
		253,1 → 208,0	Nepolární	36	145	4	
Diklofenak	14,8	296,0 → 213,9	Polární	40	85	4	2,5
		296,0 → 179,0	Polární	60	85	4	
Equilin	12,5	267,1 → 265,1	Nepolární	24	145	4	0,5
		267,1 → 143,0	Nepolární	36	145	4	
Equol	9,4	241,1 → 119,0	Nepolární	20	110	4	0,25
		241,1 → 121,0	Nepolární	12	110	4	
Erythromycin	10,1	734,5 → 158,1	Polární	32	105	4	0,1
		734,5 → 576,4	Polární	20	105	4	

Estriol	8,4	287,2 → 145,0	Nepolární	60	95	4	5
		287,2 → 255,1	Nepolární	60	95	4	
Estrone	10	269,2 → 159,0	Nepolární	32	125	4	1
		269,2 → 143,1	Nepolární	60	125	4	
Ethinylestradiol	12,8	295,2 → 145,0	Nepolární	48	200	3	5
		295,2 → 159,0	Nepolární	36	200	3	
Flukonazol	6,3	307,2 → 238,0	Polární	16	95	4	0,1
		307,2 → 220,0	Polární	20	95	4	
Furosemid	8,1	329,0 → 285,0	Nepolární	12	75	4	5
		329,0 → 205,0	Nepolární	24	75	4	
Gabapentin	4,8	172,1 → 154,1	Polární	14	95	3	0,1
		172,1 → 55,0	Polární	28	95	3	
Genistein	10	269,0 → 133,0	Nepolární	32	140	4	0,25
		269,0 → 63,0	Nepolární	28	140	4	
Hydrochlorothiazid	4,1	296,0 → 268,9	Nepolární	18	80	3	0,1
		296,0 → 205,0	Nepolární	18	80	3	
Ibuprofen	15,2	205,1 → 161,1	Nepolární	4	65	4	0,1
		-					
Iomeprol	3,7	777,9 → 405,0	Polární	48	150	4	0,25
		777,9 → 686,8	Polární	20	150	4	
Karbamazepin	9,9	237,1 → 194,1	Polární	20	120	4	0,1
		237,1 → 179,1	Polární	40	120	4	
Karbamazepin 10,11-epoxid	7,4	253,1 → 210,1	Polární	12	65	4	0,1
		253,1 → 236,1	Polární	8	65	4	
Ketoprofen	11,9	255,1 → 77,0	Polární	48	110	3	0,1
		255,1 → 105,0	Polární	28	110	3	
Kofein	5,3	195,1 → 138,0	Polární	20	105	4	0,1
		195,1 → 110,0	Polární	26	105	4	
Lamotrigin	6,1	256,0 → 43,2	Polární	44	145	4	0,25
		256,0 → 211,0	Polární	28	145	4	
Metoprolol	5,9	268,2 → 74,1	Polární	24	125	3	0,1
		268,2 → 56,0	Polární	32	125	3	
Mirtazapin	6,1	266,2 → 195,1	Polární	32	95	4	0,1
		266,2 → 72,2	Polární	20	95	4	
Naproxen	12,5	231,1 → 185,1	Polární	14	100	3	0,5
		231,1 → 170,1	Polární	28	100	3	
Norethindron	12,6	299,2 → 109,1	Polární	32	130	4	0,5
		299,2 → 91,0	Polární	56	130	4	
Norgestrel	13,7	313,2 → 109,1	Polární	32	130	3	0,5
		313,2 → 91,1	Polární	48	130	3	
Omeprazol	9,4	346,1 → 198,1	Polární	10	95	3	0,1
		346,1 → 136,1	Polární	44	95	3	
Paraxanthin	4,7	181,1 → 124,1	Polární	20	90	4	0,25
		181,1 → 42,0	Polární	48	90	4	
Sacharin	4,5	182,0 → 42,0	Nepolární	20	105	4	5
		182,0 → 106,0	Nepolární	36	105	4	
Sulfamethazin	5,3	279,0 → 186,0	Polární	15	100	3	0,1
		279,0 → 124,0	Polární	15	100	3	
Sulfamethoxazol	5,7	254,1 → 65,0	Polární	48	100	3	0,1
		254,1 → 156,0	Polární	14	100	3	
Sulfanilamid	2,5	173,0 → 92,0	Polární	20	70	3	1
		173,0 → 156,0	Polární	2	70	3	

Sulfapyridin	4,6	250,1 → 92,0	Polární	28	110	3	0,1
		250,1 → 156,0	Polární	18	110	3	
Telmisartan	13,6	515,2 → 276,1	Polární	56	210	4	0,1
		515,2 → 497,2	Polární	40	210	4	
Tramadol	5,8	264,2 → 58,2	Polární	20	95	4	0,1
		264,2 → 42,2	Polární	84	95	4	
Triclosan	16,5	289,0 → 35,0	Nepolární	8	70	3	0,25
		289,0 → 37,0	Nepolární	8	70	3	
Trimethoprim	4,9	291,1 → 230,1	Polární	24	140	3	0,1
		291,1 → 261,1	Polární	28	140	3	
Venlafaxin	7	278,2 → 58,2	Polární	20	70	4	0,1
		278,2 → 260,2	Polární	12	70	4	
Zearalenol	13,1	319,2 → 275,2	Nepolární	20	160	3	0,25
		319,2 → 301,2	Nepolární	24	160	3	

## 6 VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro účely této práce byly odebrány bodové reprezentativní odběry skládkových vod. Koncentrace látek ve vzorcích je proměnlivá a výsledné hodnoty mohou záviset na řadě faktorů jako je druh a množství odpadu, stáří skládky, roční období ale i lokalita (Amokrane et al., 1997). Do této práce byla vybrána sestava skládek komunálního/nebezpečného odpadu a odběry probíhaly ve všech případech stejně. Kapalné vzorky se velmi lišily organoleptickými vlastnostmi (viz. obr. 7).

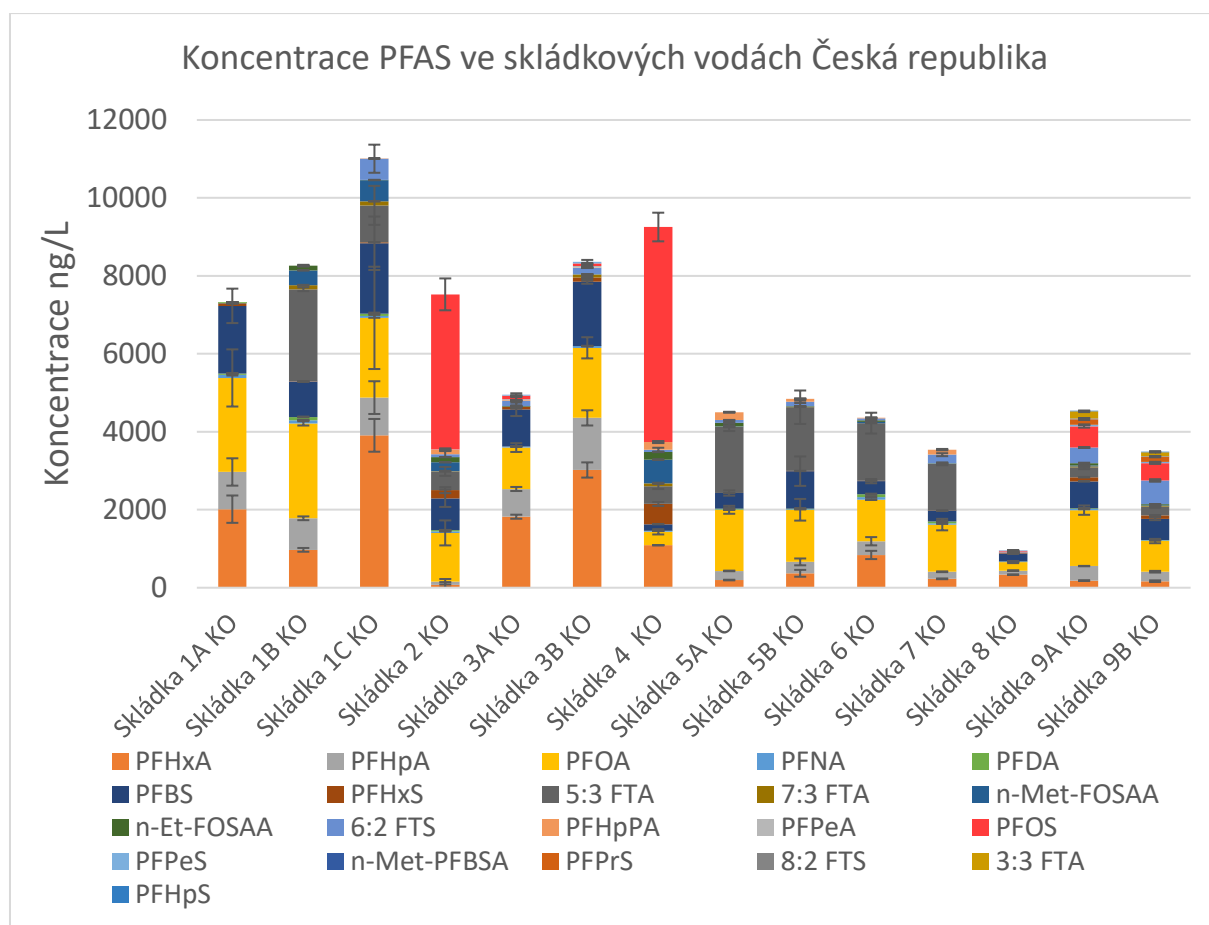


Obr. 7 Ukázka odlišnosti odebraných vzorků z různých lokalit.

### 6.1 Stanovení koncentrace PFAS ve skládkových vodách v České republice

Byly analyzovány skládkové vody z 9 českých skládek výhradně komunálního odpadu. Vzorky byly odebírány převážně z jímek průsakových vod a dále z výpusti z jímky průsakových vod a čerpací skruže umožňující recirkulaci skládkových vod. Vzorky odebírány ve výpusti reprezentují stokové strouhy odvádějící dešťovou vodu.

Výsledky uvedené na obr. 8 představují naměřené koncentrace PFAS ve skládkových vodách na území České republiky. Bylo měřeno celkem 59 analytů PFAS z nichž 21 bylo nalezeno alespoň v jednom ze vzorků. U skládkových vod byl limit kvantifikace (LOQ) v rozsahu 0,2–10 µg/l, vztaženo na průměrný objem kapalného vzorku (500 ml). Koncentrace sumy 21 PFAS se pohybovala od 956,5–11011,3 ng/l. Nejvíce zastoupené analyty byly PFHxA v rozmezí koncentrací 73,7–3909,2 ng/l, PFOA s rozsahem koncentrací 342,7–2434,8 ng/l a PFBS 167,4–1808,6 ng/l. Nejvyšší průměrné koncentrace měly analyty PFOA 1355,1 ng/l, PFOS 1333,5 ng/l (v rozmezí koncentrací LOQ–5518,3 ng/l) a PFHxA 1087,3 ng/l.



Obr. 8 Stanovené koncentrace PFAS ve skládkových vodách v České republice. Jednotlivé sloupce představují průměr 3 nezávislých vzorků a chybovými úsečkami jsou znázorněny směrodatné odchylky.

Některé detekované látky (PFHxS, PFOA a PFOS) jsou zapsány na Stockholmské úmluvě, přesto tyto látky mohou být detekovány ve zvýšených koncentracích i po několika letech zákazu výroby (například 14 let zákaz výroby PFOA). To může být následkem snížené vyluhovatelnosti odpadu nebo dlouhodobější používání výrobků i po roku zákazu (například koberce či textilie). Současně ve vysokých koncentracích byla detekována látka PFBS

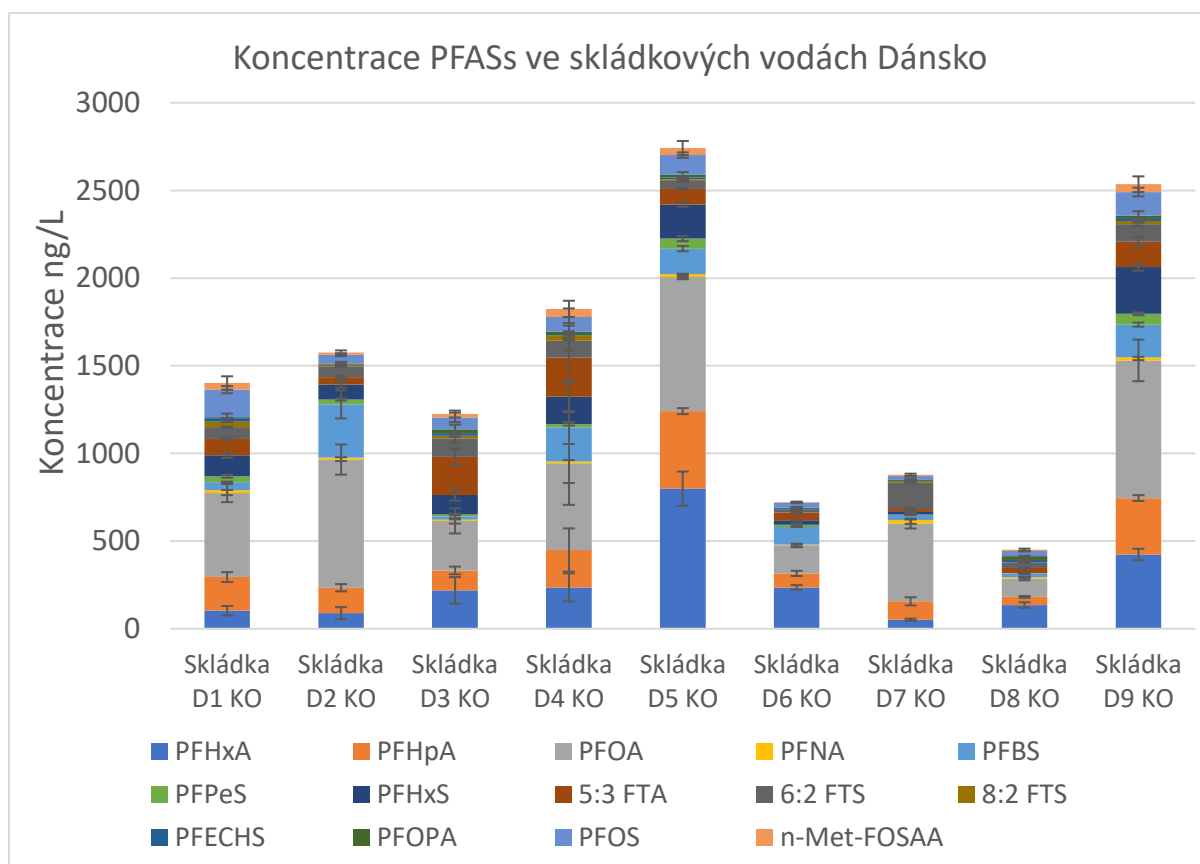


s krátkým uhlíkatým řetězcem, jenž odrazuje výskyt novějších typů PFAS, nahrazující látky zakázané.

V případě Českých skládek byly navíc provedeny bodové odběry z lokalit potenciálního úniku skládkových vod do životního prostředí, a to u vzorků skládka 1C (potok protékající v těsné blízkosti skládky) a 9B (povrchový odvod dešťové vody ze skládky). V případě vzorku 1C byla dokonce detekována vyšší koncentrace PFAS než v izolovaných sběrných jímkách. Vzhledem k podobnému zastoupení látek PFAS ve vzorcích 1B (jímka skládkových vod) a 1C, je pravděpodobné, že kontaminace vod opouštějící areál skládky, pochází právě z této lokality. Stejný výsledek dokazují i vzorky 9A (jímka průsakových vod) a 9B, jejichž kvalitativní složení je totožné, pouze v případě vzorku 9B byla pozorována nižší koncentrace. Tyto výsledky poukazují na možný únik skládkových vod do životního prostředí přímo ze skládky a skládkové vody tak mohou kontaminovat povrchové či podzemní vody.

## **6.2 Stanovení koncentrace PFAS ve skládkových vodách v Dánsku**

V dánských skládkách bylo analyzováno celkem 9 skládkových vod, z nichž 2 vzorky byly odebrány ze skládek nebezpečného odpadu (označení vzorku „NO“) a 7 ze skládek komunálního odpadu (označení vzorku „KO“), (viz. obr. 9). Opět bylo měřeno 59 analytů PFAS, z nichž 14 analytů (nejvyšší počet) bylo detekováno v 5 vzorcích. Koncentrace sumy 14 PFAS dosahovala hodnot od 414,5–2589,3 ng/l. PFOA, PFHxA a PFHpA byly nejvíce zastoupenými analyty s průměrnými koncentracemi PFOA 471,9 ng/l, PFHxA 254,7 ng/l a PFHpA 184,3 ng/l.



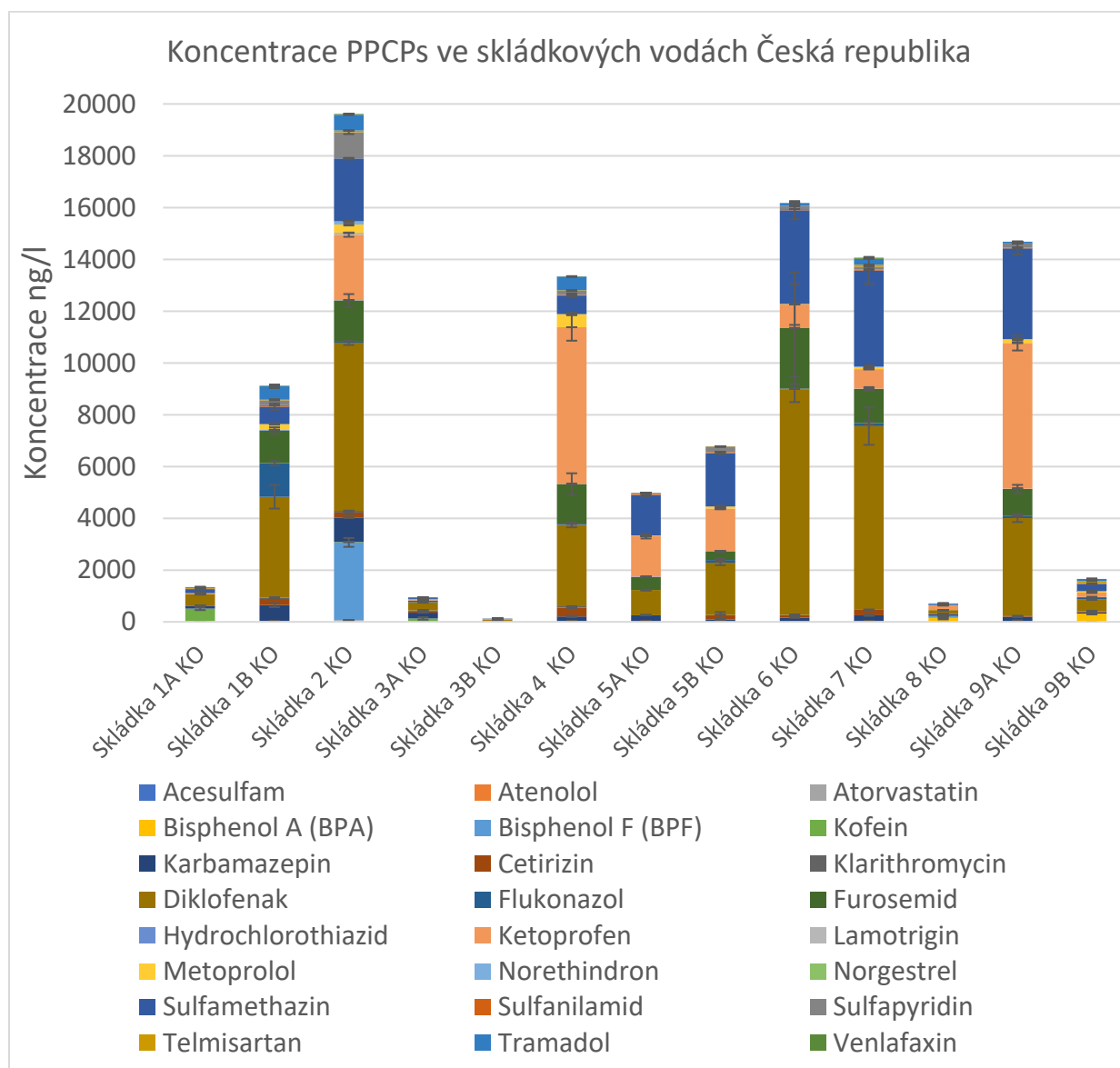
Obr. 9 Stanovené koncentrace PFAS ve skládkových vodách v Dánsku. Jednotlivé sloupce představují průměr 3 nezávislých vzorků a chybovými úsečkami jsou znázorněny směrodatné odchylky.

Rozdíly koncentrací mezi jednotlivými vzorky z dánských a českých skládek jsou významné. Pouze v jednom vzorku z českých skládek (Skládka 8 KO) byla celková koncentrace PFAS nižší než u většiny naměřených koncentrací v dánských skládkách, a to včetně faktu, že dánské vzorky zahrnují i dva případy skládek nebezpečného odpadu. Srovnání nejvyšších koncentrací detekovaných analytů s jinými studii ukazují, že nejvyšší koncentrace PFAS ve skládkových vodách v Dánsku jsou nízké. Vyšší koncentrace pro PFOA, PFHxA a PFHpA byly naměřeny v Irsku (Harrad et al., 2019), (pro PFOA 0,01–11; pro PFHxA a PFHpA N/D – Nebyly detekovány) USA (Y. Chen et al., 2023; Lang et al., 2017) pro PFOA (0,26–2,85; 0,03–4,99 ng/l), pro PFHxA (0,59–4,27; 0,04–8,86 ng/l) a pro PFHpA (0,26–1,32; 0,03–3,13 ng/l), Norsku (Knutsen et al., 2019), (0,07–1,8; 0,05–1,4; 0,02–0,78 ng/l), Číně (Yan et al., 2015), (0,28–214; 0,146–4,43; 0,08–5,83 ng/l) a Austrálii (Gallen et al., 2017), (0,02–7,5; 0,07–25; 0,02–4,4 ng/l). Vyšší koncentrace PFAS z českých skládkových vod pro analyty PFHxA a PFOA byly naměřeny v Austrálii (Gallen et al., 2016), (0,07–25; 0,02–7,5 ng/l), pro analyty PFHxA, PFOA

a PFBS v Číně (Yan et al., 2015), (0,15–4,43; 0,28–214; 1,6–41,6 mg/l), USA (Y. Chen et al., 2023; Lang et al., 2017) pro PFHxA (0,59–4,27; 0,04–8,86 ng/l), pro PFOA (0,26–2,85; 0,03–4,99 ng/l) a pro PFBS (N/A–5,51; 0,003–3,4 ng/l) a v Irsku (Harrad et al., 2019), (N/A; 0,01–11; 0,0001–17 ng/l). Nejvyšší koncentrace PFAS ve skládkových vodách bylo zjištěno v Číně (Yan et al., 2015), kde výsledky dosahovaly maximálních hodnot 282 µg/l. Studovaná skládka se nacházela v nejprůmyslovější a nejurbanizovanější části Číny. Při srovnání s legislativou České republiky (Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.) nepřevyšuje koncentrace PFOS stanovený limit nejvyšší přípustné koncentrace 36 000 ng/l pro povrchové vody. V případě nově připravované legislativy (viz. kapitola 3.2.3.1) je limit (4,4 ng/l pro sumu 24 PFAS) překročen ve všech vzorcích českých i dánských skládek. V případě dánské legislativy, byl překročen limit 2 ng/l pro pitné vody (výsledky jsou srovnávány s dostupnou legislativou).

### 6.3 Stanovení koncentrace PPCP ve skládkových vodách v České republice

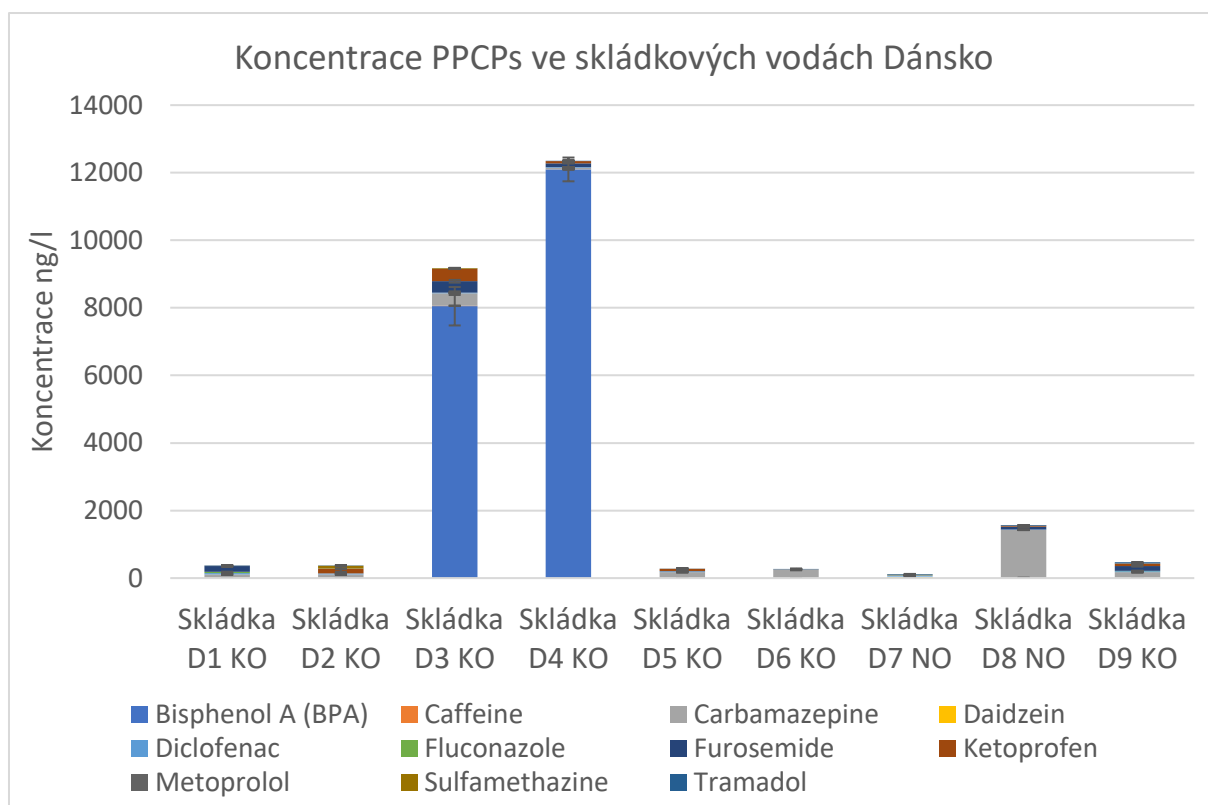
Z celkových 64 analytů PPCP bylo detekováno 24 alespoň v jednom vzorku. U skládkových vod byl limit kvantifikace (LOQ) v rozsahu 0,2-20 µg/l, vztaženo na průměrný objem kapalného vzorku (500 ml). Obr. 10 znázorňuje naměřené koncentrace, které se pohybovaly v intervalu sumy 24 PPCPs od 131,3–27 471,4 ng/l (0,1–27,5 µg/l). Nejvyšší koncentrace byly detekovány u látek diklofenak v rozmezí 48,5–13 619,1 ng/l), ketoprofen (LOQ–10 079,1 ng/l) a sulfamethazin (9–3712,2 ng/l).



Obr. 10 Stanovené koncentrace PPCP ve skládkových vodách v České republice. Jednotlivé sloupce představují průměr 3 nezávislých vzorků a chybovými úsečkami jsou znázorněny směrodatné odchylky.

#### 6.4 Stanovení koncentrace PPCP ve skládkových vodách v Dánsku

Vzorky byly opět podrobeny analýze na 64 analytů PPCP, z nichž 11 bylo detekováno. Obrázek 11 zobrazuje koncentrace naměřených analytů, jejichž koncentrace sumy 11 PPCP se pohybovala od 122,6 – 12 351,5. Nejvyšší koncentrace byly detekovány u látky karbamazepin (v rozmezí hodnot 15,8–1 418 ng/l) a bisfenol A (8 047,7–12 097,3 ng/l). Bisfenol A je velmi hojně využívaná látka při výrobě epoxidových pryskyřic a je velmi významným aditivem při výrobě polykarbonátů. Ačkoliv se jedná o látku, jejíž použití je regulováno, v některých skládkových vodách je stále ve velmi vysokých koncentracích (Skládka D3 KO + D4 KO). Karbamazepin je látka ze skupiny farmak. Účinek látky se využívá při léčbě neuropatických bolestí. Jedná se o velmi rozšířené léčivo v životním prostředí, pravděpodobně díky jeho obtížné degradaci (Clara et al., 2004; Zhang et al., 2008). Dále můžeme pozorovat zvýšenou koncentraci karbamazepinu u vzorku D8 NO. Ve skládkách nebezpečného odpadu byly očekávány vyšší koncentrace v porovnání s komunálními skládkami, neboť obecně léčiva se zařazují do kategorie nebezpečného odpadu, a proto by v těchto vzorcích měly být vyšší koncentrace (Bound a Voulvoulis, 2005). Důvodem těchto nízkých hodnot (v porovnání s komunálními skládkami) může být stáří skládek a skutečnost, že se tyto skládky nevyužívají ke skládkování odpadu již řadu let. Mohlo tedy dojít k degradaci převážného množství PPCP (více o degradaci PPCP viz. kapitola 3.2.2).



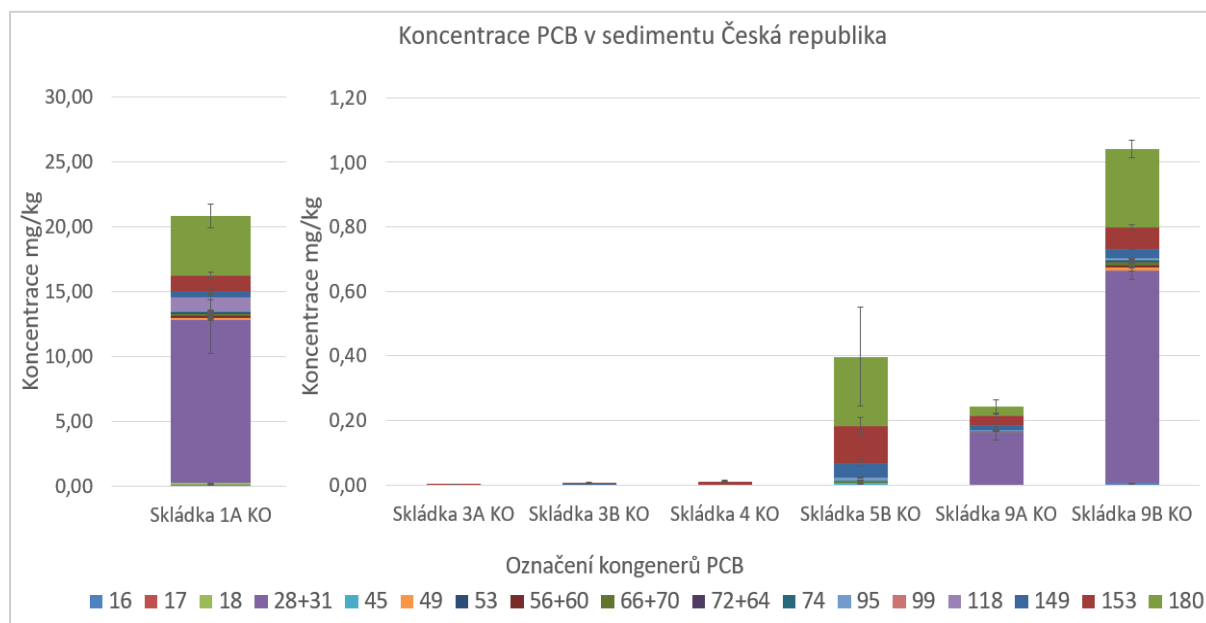
Obr. 11 Stanovené koncentrace PPCP ve skládkových vodách v Dánsku. Jednotlivé sloupce představují průměr 3 nezávislých vzorků a chybovými úsečkami jsou znázorněny směrodatné odchylky.

Při srovnání skládkových vod českých a dánských můžeme pozorovat rozdíly. Ve skládkových vodách z českých skládek bylo detekováno více než dvojnásobné množství analytů, stejně tak koncentrace byly více než dvojnásobné oproti skládkovým vodám z Dánska. To může být odrazem několika faktorů, jako je například odlišné odpadové hospodářství. Počet dalších studií zabývajících se přítomností PPCP ve skládkových vodách je velmi omezený. Například ve studii (Kosjek et al., 2009) byla zjištěna koncentrace karbamazepinu ve Slovinských skládkových vodách v rozmezí 0,8–8,6 ng/l, což je asi 165× nižší než v nejvyšší naměřené koncentraci v Dánsku a asi 72× nižší než v případě nejvyšší koncentrace karbamazepinu naměřené ve vzorku z České republiky. Vyšší koncentrace, než u předchozí studie byly zjištěny ve studii (Yi et al., 2017), (Singapur), kde se koncentrace sumy 29 PPCP pohybovala v rozmezí LOQ–473,97 ng/l nebo v Čínské studii (Wu et al., 2021), kde byly naměřeny hodnoty sumy 67 PPCP od 3–1390 ng/l. Tato studie však ve svém pozorování nezahrnula bisfenol A. Odečtením bisfenolu A ze sumy detekovaných PPCP z dánských vzorků D3 KO a D4 KO (s nejvyšší koncentrace bisfenolu A), je zjištěná suma koncentrací PPCP nižší než u výše zmíněné čínské studie. České skládky však dosahují mnohem vyšších koncentrací než všechny výše zmíněné.

Složení analytů je ve všech českých skládkách velmi podobné mezi jednotlivými odběry, tak mezi některými skládkami. Například vzorek z jímky průsakových vod (2KO) obsahuje více bisfenolu F (3,5 % z celkového obsahu) než bisfenolu A (přibližně 0,4 % z celkového obsahu). Bisfenol F je vyráběn jako potenciálně méně riziková alternativa k látce bisfenol A, nicméně existují studie, které toto tvrzení nepodporují (Eladak et al., 2015). Na druhé straně, u vzorků z dánských skládek byla zaznamenána významně vyšší koncentrace bisfenolu A.

## 6.5 Stanovení koncentrace PCB ve skládkových vodách a sedimentu

Všechny kapalné vzorky byly podrobeny analýze vzhledem k obsahu PCB, nicméně všechny koncentrace se nacházely pod mezí kvantifikace (viz. tab. 5). U skládkových vod byl limit kvantifikace (LOQ) v rozsahu 0,01–0,5 µg/l, vztaženo na průměrný objem kapalného vzorku (100 ml). Tato skutečnost je pravděpodobně zapříčiněna hydrofobním chováním těchto látek. Z tohoto důvodu byla navržena alternativní analýza analytů v sedimentu. Během vzorkovacího období bylo odebráno celkem 8 sedimentů ze dna jímek skládkových vod či z jejich blízkého okolí (skládky v České republice), které byly následně extrahovány a analyzovány viz. kapitola 5.3.3. Vzorky sedimentů z dánských skládek nebylo možné odebrat, a proto nebyly zahrnuty do výsledků. U vzorků sedimentu byl LOQ v rozpětí 0,005–0,025 mg/kg, vztaženo na průměrnou navážku vzorků (2 g).



Obr. 12 Stanovení koncentrace PCB v sedimentech. Jednotlivé sloupce představují průměr 3 nezávislých vzorků a chybovými úsečkami jsou znázorněny směrodatné odchylky.

Obr. 12 znázorňuje naměřené koncentrace PCB v sedimentech. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny u vzorku (sediment z jímky skládkových vod) skládka 1A KO (suma 21 PCB: 20,9 mg/kg). V tomto vzorku byla nejvíce zastoupena suma kongenerů 28+31 s koncentrací 12,6 mg/kg, což odpovídá 60,3 % z celkové koncentrace. Dalším významným zástupcem ve vzorku 1A KO je kongener 180, jenž odpovídá 22,1 % (koncentrace 4,6 mg/kg) z celkové koncentrace PCB v tomto vzorku. Dále vysoké koncentrace PCB v případě těchto vzorků, s výjimkou vzorku 1 KO, byly zjištěny pro vzorek 9B KO (1,04 mg/kg). Vzorek 9B KO byl odebrán v potoce vytékající ze skládky. Protože vzorek 9A KO byl odebrán přímo v jímce skládkových vod a vzhledem ke skutečnosti, že složení vzorku 9A KO a 9B KO je totožné, můžeme usuzovat možný únik skládkových vod ze skládky a že v tomto případě je pro PCB voda zásadní transportní medium. PCB jsou často ve vodě pod limitem kvantifikace, nicméně se však vyznačují vysokou sorpční afinitou vůči sedimentu, a proto se v něm PCB přítomné ve vodě kumulují (Horzempa a Di Toro, 1983). Lokalita byla podrobně probádána a v žádném okolí se nenachází žádný jiný zdroj, který by mohl být původcem kontaminace. Důležitým výsledkem je také zjištění, že naměřené koncentrace ve vzorku skládka 9B KO jsou více než 4× vyšší než ve vzorku odebíraném v jímce. Ve vzorku 9B KO byly nalezeny všechny, v této práci, studované organické polutanty ale pouze v případě PCB převýšila naměřená koncentrace vzorek skládkových vod (9A KO). Dle průzkumu odborné literatury k datu publikace této práce nebyly nalezeny žádné studie, jež by detekovaly PCB v sedimentu skládkových vod. Je tedy možné porovnávat výsledky pouze se studii zabývající se kapalnými vzorky skládkových vod. Norská studie detekovala PCB ve skládkových vodách v rozmezí koncentrace od 0,01–3,1 µg/l. Další studie z Portugalska (Herbert et al., 2006), se opět zabývala detekcí PCB ve skládkových vodách. Bylo zjištěno, že koncentrace PCB se pohybují v rozmezí 713 ng/l–2,1 ng/l.

Přestože použité metody nejsou v souladu s platnou normou ČSN EN 17322 (metoda pro kvantitativní stanovení 7 kongenerů PCB pro sedimenty) identifikují naměřené koncentrace jako dostatečně vypovídající, a proto jsou dále srovnávány s vyhláškou č. 273/2021 Sb. O nakládání s odpady. V této vyhlášce je stanovena limitní koncentrace 0,2 mg/kg pro sumu 7 kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180). Tento stanovený limit byl překročen u 3 z 8 vzorků sedimentů. V případě vzorku 1A KO přesahovala naměřená koncentrace stanovený limit 91× u vzorku 9B KO téměř 4,5×, vzorek 5B KO 1,1×. Další srovnávací legislativou je vyhláška č. 135/2016 Sb. O stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy, která stanovuje přípustný limit sumy 7 kongenerů na 1,5 mg/kg sušiny. V případě jejího překročení



může mít negativní vliv na zdraví člověka a zvířat. Výsledky v této práci naznačují, že k překročení této stanovené hranice došlo u 5 z 7 studovaných vzorků. Je tedy možné, že v těchto lokalitách (zvláště pak v lokalitách, kde byly odebírány vzorky v těsné blízkosti skládky) může docházet k intoxikacím lesní zvěře, která se zde pohybuje.

## 7 Závěr

Odpad je produkován v domácnostech i v průmyslu a každý rok jeho množství roste. Proto je důsledné zpracovávání odpadu důležitým aspektem pro vytvoření udržitelné budoucnosti. Přestože se skládkování řadí mezi nepoužívanější a ekonomicky nenáročnou metodu, jeho dopad na životní prostředí a organismy může představovat významný problém. Je proto velmi důležité, aby bylo skládkování nahrazeno perspektivnějšími metodami zpracování odpadu a ke skládkování docházelo pouze v nutných případech.

Cílem této práce bylo stanovení relevantních organických polutantů v českých a dánských skládkových vodách. Byly odebrány reprezentativní kapalně a pevné vzorky v jímce skládkových vod či v její těsné blízkosti. Sledované organické polutanty a mikropolutanty byly detekovány ve většině vzorků z českých i dánských skládek komunálního/nebezpečného odpadu. Výsledky ukazují, že mezi českými a dánskými skládkami je významný rozdíl. Důvodem může být doba a frekvence skládkování či fakt, že dánské skládky byly již přes 20 let trvale uzavřeny. Rozdíly mezi dánskými skládkami komunálního a nebezpečného odpadu byly v rozporu s původními myšlenkami, neboť bylo zjištěno, že dánské skládky nebezpečného odpadu obsahují podobné koncentrace PPCP jako skládky komunálního odpadu. Důvodem však mohla být degradace většiny PPCP. Dále výsledky prokázaly, že skládkové vody mohou představovat nezanedbatelný zdroj znečištění životního prostředí, a to nejen díky transportu kontaminovaných skládkových vod do ČOV ale i případným průsakem jímek skládkových vod. Přestože k ukončení skládkování v České republice by mělo dojít v roce 2030, jejich riziko, související s kontaminací, může trvat desítky až stovky let. Během této doby může dojít k opotřebením izolačních materiálů v tělese skládky i jímkách skládkových vod, které nebudou schopny plnit svoji funkci. Toto tvrzení můžeme u některých skládek pozorovat již v současnosti. V této práci byly detekovány významné koncentrace organických polutantů a mikropoluantů i mimo skládku a vzhledem ke stejnému zastoupení nalezených analytů bylo patrné, že se jedná o kontaminaci ze skládky či jejího blízkého okolí. Tyto kontaminované potoky mohou negativně ovlivňovat jak lesní zvěř či člověka. V případě lesní zvěře může docházet k přímému kontaktu s kontaminovanou vodou, u člověka konzumací této zvěře.

Výsledky v této práci přináší nové poznatky o hodnocení stavu a stupni znečištění skládek v České republice a Dánsku. Podle dostupných informací se jedná o první studii, která se zaměřuje i na detekci PCB v sedimentu skládkových vod a současně nebyla nalezena jiná česká

studie, zaměřující se na analýzu těchto organických polutantů a mikropolutantů ve skládkových vodách.

## 8 Seznam literatury

- Ahmadian, M., Reshadat, S., Yousefi, N., Mirhossieni, S. H., Zare, M. R., Ghasemi, S. R., Rajabi Gilan, N., Khamutian, R., & Fatehizadeh, A. (2013). Municipal Leachate Treatment by Fenton Process: Effect of Some Variable and Kinetics. *Journal of Environmental and Public Health*, 2013, 1–6.
- Amokrane, A., Comel, C., & Veron, J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*, 31(11), 2775–2782.
- Armitage, J., Cousins, I. T., Buck, R. C., Prevedouros, K., Russell, M. H., MacLeod, M., & Korzeniowski, S. H. (2006). Modeling Global-Scale Fate and Transport of Perfluorooctanoate Emitted from Direct Sources. *Environmental Science & Technology*, 40(22), 6969–6975.
- Arp, H. P. H., Morin, N. A. O., Andersson, P. L., Hale, S. E., Wania, F., Breivik, K., & Breedveld, G. D. (2020). The presence, emission and partitioning behavior of polychlorinated biphenyls in waste, leachate and aerosols from Norwegian waste-handling facilities. *Science of The Total Environment*, 715, 136824.
- Arrieta-Cortes, R., Farias, P., Hoyo-Vadillo, C., & Kleiche-Dray, M. (2017). Carcinogenic risk of emerging persistent organic pollutant perfluorooctane sulfonate (PFOS): A proposal of classification. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 83, 66–80.
- Baderna, D., Caloni, F., & Benfenati, E. (2019). Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints. *Environment International*, 122, 21–30.
- Balmford, A. (2013). Pollution, Politics, and Vultures. *Science*, 339(6120), 653–654.
- Barceló, D., & Petrovic, M. (2007). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1141–1142.
- Barnes, K. K., Christenson, S. C., Kolpin, D. W., Focazio, M. J., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., & Barber, L. B. (2004). Pharmaceuticals and Other Organic Waste Water Contaminants Within a Leachate Plume Downgradient of a Municipal Landfill. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 24(2), 119–126.
- Barret, M., Carrère, H., Latrille, E., Wisniewski, C., & Patureau, D. (2010). Micropollutant and Sludge Characterization for Modeling Sorption Equilibria. *Environmental Science & Technology*, 44(3), 1100–1106.
- Barron, M., Yurk, J., & Crothers, D. (1994). Assessment of Potential Cancer Risk from Consumption of PCBs Bioaccumulated in Fish and Shellfish. *Environmental Health Perspectives*, 102(6–7), 562–567.
- Bell, E. M., De Guise, S., McCutcheon, J. R., Lei, Y., Levin, M., Li, B., Rusling, J. F., Lawrence, D. A., Cavallari, J. M., O'Connell, C., Javidi, B., Wang, X., & Ryu, H. (2021). Exposure, health effects, sensing, and remediation of the emerging PFAS contaminants – Scientific challenges and potential research directions. *Science of The Total Environment*, 780, 146399.
- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Roldan, G., & Rodriguez, E. (2013). Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways. *Water Research*, 47(2), 870–880.
- Benner, J., Helbling, D. E., Kohler, H.-P. E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prasse, C., Ternes, T. A., Albers, C. N., Aamand, J., Horemans, B., Springael, D., Walravens, E., & Boon, N. (2013). Is biological

- treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? *Water Research*, 47(16), 5955–5976.
- Benskin, J. P., Li, B., Ikonou, M. G., Grace, J. R., & Li, L. Y. (2012). Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Landfill Leachate: Patterns, Time Trends, and Sources. *Environmental Science & Technology*, 46(21), 11532–11540.
- Bhatt, P., Bhandari, G., & Bilal, M. (2022). Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107598.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1–3), 229–246.
- Bossi, R., Riget, F. F., Dietz, R., Sonne, C., Fauser, P., Dam, M., & Vorkamp, K. (2005). Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environmental Pollution*, 136(2), 323–329.
- Bound, J. P., & Voulvoulis, N. (2005). Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. *Environmental Health Perspectives*, 113(12), 1705–1711.
- Budi, S., Suliasih, B. A., Othman, M. S., Heng, L. Y., & Surif, S. (2016). Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. *Waste Management*, 55, 231–237.
- Bulusu, R. K. M., Wandell, R. J., Zhang, Z., Farahani, M., Tang, Y., & Locke, B. R. (2020). Degradation of PFOA with a nanosecond-pulsed plasma gas–liquid flowing film reactor. *Plasma Processes and Polymers*, 17(8), 2000074.
- Busch, J., Ahrens, L., Sturm, R., & Ebinghaus, R. (2010). Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environmental Pollution*, 158(5), 1467–1471.
- Cai, M., Zhao, Z., Yin, Z., Ahrens, L., Huang, P., Cai, M., Yang, H., He, J., Sturm, R., Ebinghaus, R., & Xie, Z. (2012). Occurrence of Perfluoroalkyl Compounds in Surface Waters from the North Pacific to the Arctic Ocean. *Environmental Science & Technology*, 46(2), 661–668.
- Chen, X., Nielsen, J. L., Furgal, K., Liu, Y., Lolas, I. B., & Bester, K. (2011). Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions. *Chemosphere*, 84(4), 452–456.
- Chen, Y., Zhang, H., Liu, Y., Bowden, J. A., Tolaymat, T. M., Townsend, T. G., & Solo-Gabriele, H. M. (2023). Evaluation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in leachate, gas condensate, stormwater and groundwater at landfills. *Chemosphere*, 318, 137903.
- Chian, E. S. K., & DeWalle, F. B. (1976). Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 102(2), 411–431.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H., Heron, G., Nielsen, P. H., Bjerg, P. L., & Holm, P. E. (1994). Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 24(2), 119–202.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., & Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16(7–8), 659–718.
- Cirja, M., Ivashchkin, P., Schäffer, A., & Corvini, P. F. X. (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), 61–78.

- Cizmas, L., Sharma, V. K., Gray, C. M., & McDonald, T. J. (2015). Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk. *Environmental Chemistry Letters*, 13(4), 381–394.
- Clara, M., Strenn, B., & Kreuzinger, N. (2004). Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*, 38(4), 947–954.
- Cordner, A., De La Rosa, V. Y., Schaidler, L. A., Rudel, R. A., Richter, L., & Brown, P. (2019). Guideline levels for PFOA and PFOS in drinking water: the role of scientific uncertainty, risk assessment decisions, and social factors. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 29(2), 157–171.
- Cossu, R., & Raga, R. (2008). Test methods for assessing the biological stability of biodegradable waste. *Waste Management*, 28(2), 381–388.
- Cui, Q., Pan, Y., Wang, J., Liu, H., Yao, B., & Dai, J. (2020). Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in serum versus semen and their association with male reproductive hormones. *Environmental Pollution*, 266, 115330.
- Čvančarová. (2009). *Studium ekotoxicity biodostupné frakce organopolutantů* [Diplomová práce]. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy.
- Česká republika. ZÁKON č. 541 ze dne 1. prosince 2020 o odpadech. In: Sbíрка zákonů č. 541 / 2020, roč. 2020, částka 222. ISSN 1211-1244.
- Český statistický úřad. (2021). *Statistická ročenka České republiky*. Dostupné URL: <https://www.cenia.cz/publikace/statisticka-rocenka-zivotniho-prostredi-cr/statisticka-rocenka-zivotniho-prostredi-cr-2021/> [cit.25.7.2023]
- Česká republika. VYHLÁŠKA č. 273 ze dne 12. července 2021 o podrobnostech nakládání s odpady. In: Sbíрка zákonů č. 273 / 2021. roč. 2021. částka 119. ISSN 1211-1244.
- DHI. Danish EPA more tough on PFAS in drinking water. Denmark: Danish Hydraulic Institute, 2021. Dostupné z URL: <https://tox.dhi.dk/en/news/news/article/danish-epa-more-tough-on-pfas-in-drinking-water/> [cit. 2023-08-10].
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107(suppl 6), 907–938.
- De Silva, A. O., Muir, D. C. G., & Mabury, S. A. (2009). DISTRIBUTION OF PERFLUOROCARBOXYLATE ISOMERS IN SELECT SAMPLES FROM THE NORTH AMERICAN ENVIRONMENT. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(9), 1801.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448.
- Di Nisio, A., Rocca, M. S., Sabovic, I., De Rocco Ponce, M., Corsini, C., Guidolin, D., Zanon, C., Acquasaliente, L., Carosso, A. R., De Toni, L., & Foresta, C. (2020). Perfluorooctanoic acid alters progesterone activity in human endometrial cells and induces reproductive alterations in young women. *Chemosphere*, 242, 125208.
- Dobson, S., & J. Van Esch, G. (1993). *Environmental Health Criteria 140: Polychlorinated Biphenyls and Terpheryls*.

- EEA. (2017). *The Arctic environment, The Arctic Environment, European perspectives on a changing Arctic*.
- Eggen, R. I. L., Bengtsson, B.-E., Bowmer, C. T., Gerritsen, A. A. M., Gibert, M., Hylland, K., Johnson, A. C., Leonards, P., Nakari, T., Norrgren, L., Sumpter, J. P., Suter, M. J.-F., Svenson, A., & Pickering, A. D. (2003). Search for the evidence of endocrine disruption in the aquatic environment; Lessons to be learned from joint biological and chemical monitoring in the European project COMPREHEND. *Pure and Applied Chemistry*, 75(11–12), 2445–2450.
- Eladak, S., Grisin, T., Moison, D., Guerquin, M.-J., N'Tumba-Byn, T., Pozzi-Gaudin, S., Benachi, A., Livera, G., Rouiller-Fabre, V., & Habert, R. (2015). A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility*, 103(1), 11–21.
- EPA. (2016). *FACT SHEET PFOA & PFOS Drinking Water Health Advisories*. Dostupné z URL: [https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories\\_pfoa\\_pfos\\_updated\\_5.31.16.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf) [cit.27.7.2023]
- EPA, (2022). Proposal for a Directive amending the Water Framework Directive, the Groundwater Directive and the Environmental Quality standards Directive. Dostupné z URL: [https://environment.ec.europa.eu/publications/proposal-amending-water-directives\\_en](https://environment.ec.europa.eu/publications/proposal-amending-water-directives_en) [cit.25.7.2023]
- EPA. (2023). Proposed PFAS National Primary Drinking Water Regulation. *EPA Office of Ground Water, Us Water, Drinking*. Dostupné z URL: <https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas> [cit.27.7.2023]
- Erickson, M. D., & Kaley, R. G. (2011). Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2), 135–151.
- Fàbrega, F., Kumar, V., Schuhmacher, M., Domingo, J. L., & Nadal, M. (2014). PBPK modeling for PFOS and PFOA: Validation with human experimental data. *Toxicology Letters*, 230(2), 244–251.
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I., & Kümmerer, K. (2011). Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*, 85(5), 693–709.
- Feinberg, M., Soler, L., Contenot, S., & Verger, P. (2011). Assessment of seasonality in exposure to dioxins, furans and dioxin-like PCBs by using long-term food-consumption data. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 28(4), 502–512.
- Fenner, K., Scheringer, M., MacLeod, M., Matthies, M., McKone, T., Stroebe, M., Beyer, A., Bonnell, M., Le Gall, A. C., Klasmeier, J., Mackay, D., van de Meent, D., Pennington, D., Scharenberg, B., Suzuki, N., & Wania, F. (2005). Comparing Estimates of Persistence and Long-Range Transport Potential among Multimedia Models. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 1932–1942.
- FENT, K., WESTON, A., & CAMINADA, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122–159.
- Fischer, K., & Majewsky, M. (2014). Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(15), 6583–6597.

- Fraser, A. J., Webster, T. F., Watkins, D. J., Strynar, M. J., Kato, K., Calafat, A. M., Vieira, V. M., & McClean, M. D. (2013). Polyfluorinated compounds in dust from homes, offices, and vehicles as predictors of concentrations in office workers' serum. *Environment International*, *60*, 128–136.
- Fuertes, I., Gómez-Lavín, S., Elizalde, M. P., & Urriaga, A. (2017). Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in northern Spain municipal solid waste landfill leachates. *Chemosphere*, *168*, 399–407.
- Gajski, G., Oreščanin, V., & Garaj-Vrhovac, V. (2012). Chemical composition and genotoxicity assessment of sanitary landfill leachate from Rovinj, Croatia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *78*, 253–259.
- Gallen, C., Drage, D., Eaglesham, G., Grant, S., Bowman, M., & Mueller, J. F. (2017). Australia-wide assessment of perfluoroalkyl substances (PFASs) in landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, *331*, 132–141.
- Gallen, C., Drage, D., Kaserzon, S., Baduel, C., Gallen, M., Banks, A., Broomhall, S., & Mueller, J. F. (2016). Occurrence and distribution of brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in Australian landfill leachate and biosolids. *Journal of Hazardous Materials*, *312*, 55–64.
- Gao, X., & Chorover, J. (2012). Adsorption of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid to iron oxide surfaces as studied by flow-through ATR-FTIR spectroscopy. *Environmental Chemistry*, *9*(2), 148.
- Gautam, P., & Kumar, S. (2021). Characterisation of Hazardous Waste Landfill Leachate and its Reliance on Landfill Age and Seasonal Variation: A Statistical Approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105496.
- Giesy, J. P., Mabury, S. A., Martin, J. W., Kannan, K., Jones, P. D., Newsted, J. L., & Coady, K. (n.d.). Perfluorinated Compounds in the Great Lakes. In *Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes* (pp. 391–438). Springer Berlin Heidelberg.
- Harmsen, J. (1983). Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Research*, *17*(6), 699–705.
- Harrad, S., Drage, D. S., Sharkey, M., & Berresheim, H. (2019). Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in landfill leachate from Ireland. *Science of The Total Environment*, *695*, 133810.
- Heberer, Th., Reddersen, K., & Mechlinski, A. (2002). From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Science and Technology*, *46*(3), 81–88.
- Henry, J. G., Prasad, D., & Young, H. (1987). Removal of organics from leachates by anaerobic filter. *Water Research*, *21*(11), 1395–1399.
- Herbert, P., Silva, A. L., João, M. J., Santos, L., & Alves, A. (2006). Determination of semi-volatile priority pollutants in landfill leachates and sediments using microwave-assisted headspace solid-phase microextraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *386*(2), 324–331.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., & Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, *225*(1–2), 109–118.
- Hjelmar, O. (1996). Waste management in Denmark. *Waste Management*, *16*(5–6), 389–394.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Kiatagawa, H., & Arakawa, R. (2005). Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic



- Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2383–2388.
- Horzempa, L. M., & Di Toro, D. M. (1983). PCB Partitioning in Sediment-Water Systems: The Effect of Sediment Concentration. *Journal of Environmental Quality*, 12(3), 373–380.
- Hu, X. C., Andrews, D. Q., Lindstrom, A. B., Bruton, T. A., Schaider, L. A., Grandjean, P., Lohmann, R., Carignan, C. C., Blum, A., Balan, S. A., Higgins, C. P., & Sunderland, E. M. (2016). Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science & Technology Letters*, 3(10), 344–350.
- Huang, S., & Jaffé, P. R. (2019). Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by *Acidimicrobium* sp. Strain A6. *Environmental Science & Technology*, 53(19), 11410–11419.
- Huschek, G., Hansen, P. D., Maurer, H. H., Kregel, D., & Kayser, A. (2004). Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environmental Toxicology*, 19(3), 226–240.
- Im, J., Woo, H., Choi, M., Han, K., & Kim, C. (2001). Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Water Research*, 35(10), 2403–2410.
- Ingerslev, F., Vaclavik, E., & Halling-Sørensen, B. (2003). Pharmaceuticals and personal care products - A source of endocrine disruption in the environment? *Pure and Applied Chemistry*, 75(11–12), 1881–1893.
- Jain, R. B. (2018). Time trends over 2003–2014 in the concentrations of selected perfluoroalkyl substances among US adults aged  $\geq 20$  years: Interpretational issues. *Science of The Total Environment*, 645, 946–957.
- Jjemba, P. K. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1), 113–130.
- Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C. R., Brighty, G., & Sumpter, J. P. (1998). Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *Environmental Science & Technology*, 32(17), 2498–2506.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A., Thomsen, A., & Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, 40(8), 1686–1696.
- Kaštánek, F., & Kaštánek, P. (2005). Combined decontamination processes for wastes containing PCBs. *Journal of Hazardous Materials*, 117(2–3), 185–205.
- Kato, K., Wong, L.-Y., Jia, L. T., Kuklennyik, Z., & Calafat, A. M. (2011). Trends in Exposure to Polyfluoroalkyl Chemicals in the U.S. Population: 1999–2008. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 8037–8045.
- Katsoyiannis, A., & Samara, C. (2007). The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants. *Environmental Science and Pollution Research - International*, 14(5), 284–292.
- Kimbrough, R. D. (1995). Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Human Health: An Update. *Critical Reviews in Toxicology*, 25(2), 133–163.

- Klenow, S., Heinemeyer, G., Brambilla, G., Dellatte, E., Herzke, D., & de Voogt, P. (2013). Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(12), 2141–2151.
- Knutsen, H., Mæhlum, T., Haarstad, K., Slinde, G. A., & Arp, H. P. H. (2019). Leachate emissions of short- and long-chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from various Norwegian landfills. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 21(11), 1970–1979.
- Kocan, A., Petrik, J., Jursa, S., Chovancova, J., & Drobna, B. (2001). Environmental contamination with polychlorinated biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia. *Chemosphere*, 43(4–7), 595–600.
- Kosjek, T., Andersen, H. R., Kompare, B., Ledin, A., & Heath, E. (2009). Fate of Carbamazepine during Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 43(16), 6256–6261.
- Kruglova, A., Kråkström, M., Riska, M., Mikola, A., Rantanen, P., Vahala, R., & Kronberg, L. (2016). Comparative study of emerging micropollutants removal by aerobic activated sludge of large laboratory-scale membrane bioreactors and sequencing batch reactors under low-temperature conditions. *Bioresource Technology*, 214, 81–88.
- Kumar, V., Sharma, N., Umesh, M., Chakraborty, P., Kaur, K., Duhan, L., Sarojini, S., Thazeem, B., Pasrija, R., Vangnai, A. S., & Maitra, S. S. (2023). Micropollutants characteristics, fate, and sustainable removal technologies for landfill leachate: A technical perspective. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103649.
- Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2354–2366.
- Kuraš. (2008). *Odpadové hospodářství* (Olga Halousková, Ed.; 1. Vydání). Vodní zdroje Ekomonitor spol. s. r. o.
- Kwon, B. G., Lim, H.-J., Na, S.-H., Choi, B.-I., Shin, D.-S., & Chung, S.-Y. (2014). Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. *Chemosphere*, 109, 221–225.
- Lang, J. R., Allred, B. M., Field, J. A., Levis, J. W., & Barlaz, M. A. (2017). National Estimate of Per- and Polyfluoroalkyl Substance (PFAS) Release to U.S. Municipal Landfill Leachate. *Environmental Science & Technology*, 51(4), 2197–2205.
- Lapworth, D. J., Lopez, B., Laabs, V., Kozel, R., Wolter, R., Ward, R., Vargas Amelin, E., Besien, T., Claessens, J., Delloye, F., Ferretti, E., & Grath, J. (2019). Developing a groundwater watch list for substances of emerging concern: a European perspective. *Environmental Research Letters*, 14(3), 035004.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., & Seed, J. (2007). Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. *Toxicological Sciences*, 99(2), 366–394.
- Lauby-Secretan, B., Loomis, D., Grosse, Y., Ghissassi, F. El, Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., & Straif, K. (2013). Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *The Lancet Oncology*, 14(4), 287–288.
- Lema, J. M., Mendez, R., & Blazquez, R. (1988). Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 40(3–4), 223–250.
- Li, Q., Wang, Y., Li, Y., Li, L., Tang, M., Hu, W., Chen, L., & Ai, S. (2022). Speciation of heavy metals in soils and their immobilization at micro-scale interfaces among diverse soil components. *Science of The Total Environment*, 825, 153862.

- Liou, J. S.-C., Szostek, B., DeRito, C. M., & Madsen, E. L. (2010). Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere*, 80(2), 176–183.
- Liu, Z., Wu, W., Shi, P., Guo, J., & Cheng, J. (2015). Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. *Waste Management*, 41, 111–118.
- Loganathan, B. G., & Kannan, K. (1994). Global Organochlorine Contamination Trends: An Overview. *Ambio*, 23(3), 187–191.
- Loraine, G. A., & Pettigrove, M. E. (2006). Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California. *Environmental Science & Technology*, 40(3), 687–695.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473–474, 619–641.
- Macdonald, R. W., Barrie, L. A., Bidleman, T. F., Diamond, M. L., Gregor, D. J., Semkin, R. G., Strachan, W. M. J., Li, Y. F., Wania, F., Alae, M., Alexeeva, L. B., Backus, S. M., Bailey, R., Bowers, J. M., Gobeil, C., Halsall, C. J., Harner, T., Hoff, J. T., Jantunen, L. M. M., ... Yunker, M. B. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Science of The Total Environment*, 254(2–3), 93–234.
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., & Holliger, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water*, 2(5), 457–487.
- Martin, J. W., Whittle, D. M., Muir, D. C. G., & Mabury, S. A. (2004). Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 5379–5385.
- Ministerstvo průmyslu a obchodu. (2021). *Statistika energetického využívání odpadů a alternativních paliv 1989–2020*. Dostupné z URL: [https://www.mpo.cz/cz/energetika/statistika/obnovitelne-zdroje-energie/statistika-energetickeho-vyuzivani-odpadu-a-alternativnich-paliv-1989\\_2020--262451/](https://www.mpo.cz/cz/energetika/statistika/obnovitelne-zdroje-energie/statistika-energetickeho-vyuzivani-odpadu-a-alternativnich-paliv-1989_2020--262451/) [cit.27.7.2023]
- Ministerstvo životního prostředí. (2021). *Statistická ročenka životního prostředí České republiky*. Dostupné z URL: <https://www.cenia.cz/publikace/statisticka-rocenka-zivotniho-prostredi-cr/statisticka-rocenka-zivotniho-prostredi-cr-2021/> [cit.27.7.2023]
- Mulabagal, V., Liu, L., Qi, J., Wilson, C., & Hayworth, J. S. (2018). A rapid UHPLC-MS/MS method for simultaneous quantitation of 23 perfluoroalkyl substances (PFAS) in estuarine water. *Talanta*, 190, 95–102.
- Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y., Konishi, C., Houwa, I., & Tanaka, H. (2007). Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan. *Water Science and Technology*, 56(12), 133–140.
- Nariadení vlády č. 401/2015 ze dne 14. prosince 2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, (2015). Dostupné z URL: <https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/%24%24OpenDominoDocument.xsp?documentId=A9176464A5CC8D28C1257D9600473FD0&action=openDocument> [cit.10.8.2023]
- Nariadení evropského parlamentu a rady (EU) 2019/1021 ze dne 20. června 2019 o perzistentních organických znečišťujících látkách, 33 (2019). Dostupné z URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019R1021&from=FR> [cit.10.8.2023]

- Nika, M. C., Ntaiou, K., Elytis, K., Thomaidi, V. S., Gatidou, G., Kalantzi, O. I., Thomaidis, N. S., & Stasinakis, A. S. (2020). Wide-scope target analysis of emerging contaminants in landfill leachates and risk assessment using Risk Quotient methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 394, 122493.
- Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Iqbal Chaudhry, M. J., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., & Ahmed Khan, A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975), 630–633.
- Ockenden, W. A., Lohmann, R., Shears, J. R., & Jones, K. C. (2001). The significance of PCBs in the atmosphere of the southern hemisphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 8(3), 189–194.
- OECD. (2020). *Waste: Municipal waste (Edition 2019)*. Dostupné z URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/sites/f5670a8d-en/index.html?itemId=/content/component/f5670a8d-en> [cit.5.7.2023]
- Öman, C. B., & Junestedt, C. (2008). Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds. *Waste Management*, 28(10), 1876–1891.
- Öman, C., & Rosqvist, H. (1999). Transport fate of organic compounds with water through landfills. *Water Research*, 33(10), 2247–2254.
- Peng, F.-J., Pan, C.-G., Zhang, M., Zhang, N.-S., Windfeld, R., Salvito, D., Selck, H., Van den Brink, P. J., & Ying, G.-G. (2017). Occurrence and ecological risk assessment of emerging organic chemicals in urban rivers: Guangzhou as a case study in China. *Science of The Total Environment*, 589, 46–55.
- Poland, A., & Knutson, J. C. (1982). 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin and Related Halogenated Aromatic Hydrocarbons: Examination of the Mechanism of Toxicity. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 22(1), 517–554.
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C., & Coquery, M. (2013). Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Science of The Total Environment*, 443, 733–748.
- Qian, Y., Guo, X., Zhang, Y., Peng, Y., Sun, P., Huang, C.-H., Niu, J., Zhou, X., & Crittenden, J. C. (2016). Perfluorooctanoic Acid Degradation Using UV–Persulfate Process: Modeling of the Degradation and Chlorate Formation. *Environmental Science & Technology*, 50(2), 772–781.
- QUINN, B., GAGNE, F., & BLAISE, C. (2009). Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of The Total Environment*, 407(3), 1072–1079.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., & Barceló, D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1365–1377.
- Radjenović, J., Petrović, M., & Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43(3), 831–841.
- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2011). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 83(12), 4614–4648.

- Robinson, A. A., Belden, J. B., & Lydy, M. J. (2005). TOXICITY OF FLUOROQUINOLONE ANTIBIOTICS TO AQUATIC ORGANISMS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(2), 423.
- Safe, S. H. (1994). Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Environmental Impact, Biochemical and Toxic Responses, and Implications for Risk Assessment. *Critical Reviews in Toxicology*, 24(2), 87–149.
- Schechter, A., Colacino, J., Haffner, D., Patel, K., Opel, M., Pöpke, O., & Birnbaum, L. (2010). Perfluorinated Compounds, Polychlorinated Biphenyls, and Organochlorine Pesticide Contamination in Composite Food Samples from Dallas, Texas, USA. *Environmental Health Perspectives*, 118(6), 796–802.
- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2006). The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science*, 313(5790), 1072–1077.
- Shoeib, M., Harner, T., M. Webster, G., & Lee, S. C. (2011). Indoor Sources of Poly- and Perfluorinated Compounds (PFCS) in Vancouver, Canada: Implications for Human Exposure. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 7999–8005.
- Silberhorn, E. M., Glauert, H. P., & Robertson, L. W. (1990). Critical Reviews in: Carcinogenicity of Polyhalogenated Biphenyls: PCBs and PBBs. *Critical Reviews in Toxicology*, 20(6), 440–496.
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě, (2020). Dostupné z URL: <https://esipa.cz/sbirka/sbsrv.dll/sb?DR=SB&CP=32020L2184> [cit.10.8.2023]
- Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E., & Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45(20), 6709–6717.
- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S., & Brunn, H. (2009). Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(2), 289–298.
- Stasinakis, A. S., Petalas, A. V., Mamais, D., Thomaidis, N. S., Gatidou, G., & Lekkas, T. D. (2007). Investigation of triclosan fate and toxicity in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere*, 68(2), 375–381.
- Stockholm convention. (2022). *All POPs listed in the Stockholm Convention*. Dostupné z URL: <https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx> [cit.10.7.2023]
- Straka a kol. (2003). *Bioplyn 517 s.*, ISBN 80-7328-029-9, Gas, s. r. o., Říčany 2003.
- Struk, M., & Bod'a, M. (2022). Factors influencing performance in municipal solid waste management – A case study of Czech municipalities. *Waste Management*, 139, 227–249.
- Sui, Q., Zhao, W., Cao, X., Lu, S., Qiu, Z., Gu, X., & Yu, G. (2017). Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai, China: Occurrence and removal by a full-scale membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 99–108.
- Swain, W. R. (1991). Effects of organochlorine chemicals on the reproductive outcome of humans who consumed contaminated great lakes fish: An epidemiologic consideration. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 33(4), 587–639.

- Swanson, G. M., Ratcliffe, H. E., & Fischer, L. J. (1995). Human Exposure to Polychlorinated Biphenyls (PCBs): A Critical Assessment of the Evidence for Adverse Health Effects. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 21(1), 136–150.
- Thorpe, K. L., Cummings, R. I., Hutchinson, T. H., Scholze, M., Brighty, G., Sumpter, J. P., & Tyler, C. R. (2003). Relative Potencies and Combination Effects of Steroidal Estrogens in Fish. *Environmental Science & Technology*, 37(6), 1142–1149.
- Toufexi, E., Tsarpali, V., Efthimiou, I., Vidali, M.-S., Vlastos, D., & Dailianis, S. (2013). Environmental and human risk assessment of landfill leachate: An integrated approach with the use of cytotoxic and genotoxic stress indices in mussel and human cells. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 593–601.
- Tran, N. H., Hu, J., & Ong, S. L. (2013). Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC–MS/MS and isotope dilution. *Talanta*, 113, 82–92.
- Tränkler, J., Visvanathan, C., Kuruparan, P., & Tubtimthai, O. (2005). Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics—Results from lysimeter studies. *Waste Management*, 25(10), 1013–1020.
- Troisi, G. M., Haraguchi, K., Kaydoo, D. S., Nyman, M., Aguilar, A., Borrell, A., Siebert, U., & Mason, C. F. (2000). BIOACCUMULATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) AND DICHLORODIPHENYLETHANE (DDE) METHYL SULFONES IN TISSUES OF SEAL AND DOLPHIN MORBILLIVIRUS EPIZOOTIC VICTIMS. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 62(1), 1–8.
- UNEP Chemicals. (2022). *Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants* (United Nations Environment Programme, Ed.).
- Veltze, S. A. (1999). Waste management in Denmark. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 17(2), 78–79.
- von der Ohe, P. C., Schmitt-Jansen, M., Slobodnik, J., & Brack, W. (2012). Triclosan—the forgotten priority substance? *Environmental Science and Pollution Research*, 19(2), 585–591.
- VOOGT, P., & SAEZ, M. (2006). Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(4), 326–342.
- Vyas, S. M., Kania-Korwel, I., & Lehmler, H.-J. (2007). Differences in the isomer composition of perfluorooctanesulfonyl (PFOS) derivatives. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(3), 249–255.
- Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620–640.
- Wang, Z., Zhang, X.-H., Huang, Y., & Wang, H. (2015). Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China. *Environmental Pollution*, 204, 223–232.
- Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto, K., Haga, Y., & Takata, M. (2016). Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18(4), 625–630.
- Webb, S., Ternes, T., Gibert, M., & Olejniczak, K. (2003). Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. *Toxicology Letters*, 142(3), 157–167.

- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6649–6663.
- Wijekoon, P., Koliyabandara, P. A., Cooray, A. T., Lam, S. S., Athapattu, B. C. L., & Vithanage, M. (2022). Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: Risk, pollution potential, treatment and challenges. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126627.
- Wilson, B. A., Smith, V. H., deNoyelles, F., & Larive, C. K. (2003). Effects of Three Pharmaceutical and Personal Care Products on Natural Freshwater Algal Assemblages. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 1713–1719.
- Wu, D., Sui, Q., Yu, X., Zhao, W., Li, Q., Fatta-Kassinos, D., & Lyu, S. (2021). Identification of indicator PPCPs in landfill leachates and livestock wastewaters using multi-residue analysis of 70 PPCPs: Analytical method development and application in Yangtze River Delta, China. *Science of The Total Environment*, 753, 141653.
- Xu, W., Wang, X., & Cai, Z. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*, 790, 1–13.
- Yan, H., Cousins, I. T., Zhang, C., & Zhou, Q. (2015). Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: Occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater. *Science of The Total Environment*, 524–525, 23–31.
- Yao, L., Li, Y., Li, Z., Shen, D., Feng, H., Zhou, H., & Wang, M. (2020). Prevalence of fluoroquinolone, macrolide and sulfonamide-related resistance genes in landfills from East China, mainly driven by MGEs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190, 110131.
- Yi, X., Tran, N. H., Yin, T., He, Y., & Gin, K. Y.-H. (2017). Removal of selected PPCPs, EDCs, and antibiotic resistance genes in landfill leachate by a full-scale constructed wetlands system. *Water Research*,
- Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Zhou, L.-J., & Liu, S. (2013). *Fate and Occurrence of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment (Surface Water and Sediment)* (pp. 453–557).
- Yu, X., Sui, Q., Lyu, S., Zhao, W., Cao, X., Wang, J., & Yu, G. (2020). Do high levels of PPCPs in landfill leachates influence the water environment in the vicinity of landfills? A case study of the largest landfill in China. *Environment International*, 135, 105404.
- Závodská, A., Benešová, L., Smyth, B., & Morrissey, A. J. (2014). A comparison of biodegradable municipal waste (BMW) management strategies in Ireland and the Czech Republic and the lessons learned. *Resources, Conservation and Recycling*, 92, 136–144.
- Zhang, Y., Geißen, S.-U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151–1161.