BIOAKUMULAČNÍ MONITORING NA ČESKÝCH ŘEKÁCH

Jindřich Freisleben[1], Drahomíra Leontovyčová[1]

Abstrakt

Práce hodnotí akumulaci vybraných polutantů v biotické složce říčního ekosystému. Sledování probíhá od roku 2000 ve vybraných bentických organizmech, v mlžích (Dreissena polymorpha), v rybách (Jelec tloušť), rybím plůdku a v biofilmu. Sledované polutanty, jsou látky, které jsou ve vodě málo rozpustné , ve vzorcích vody se vyskytují většinou pod mezí stanovitelnosti a dobře se akumulují hlavně v tucích a v pevných matricích Sledují se koncentrace těžkých kovů. ze specifických organických látek suma indikátorových kongenerů polychlorovaných bifenylů (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180), polychlorovaných pesticidů (o,p a p,p izomery DDT a izomery HCH), hexachlorbenzen (HCB). Nově se sledují polybromované difenylethery (PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154), indikátorové kongenery polyaromatických uhlovodíků (PAU) a biochemické parametry (biochemické markery) ve svalovině tlouště jako ukazatelé negativního působení znečištěného vodního ekosystému na organizmus ryb.

Klíčová slova: akumulace, polutanty, pevné matrice

1. Úvod

Od roku 2000 probíhá v ČHMÚ bioakumulační monitoring na vybraných profilech hlavních českých a moravských řek. Patří sem odběrová místa Labe – Debrné, Labe – Valy, Labe – Lysá nad Labem, Labe – Obříství, Labe – Hřensko, Berounka – Srbsko, Vltava – Zelčín, Sázava – Nespeky, Otava – Topělec, Lužnice – Bechyně, Morava – Lanžhot, Dyje – Pohansko, Svratka – Židlochovice, Jihlava – Ivančice, Odra – Bohumín, Opava – Děhylov, Ohře – Terezín, Bečva – Troubky, Jizera – Předměřice.

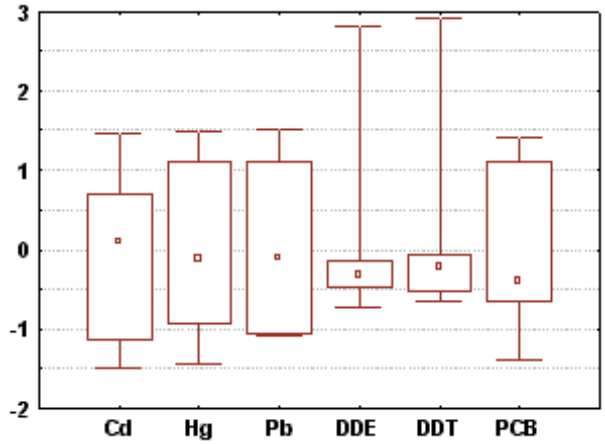
V této práci jsme se soustředili na nalezení podobností mezi sledovanými ukazateli, jednotlivými matricemi a monitorovanými lokalitami. Pro odhalení vzájemných vztahů v datech byly použity metody vícerozměrné analýzy: metoda hlavních komponent (PCA), faktorová analýza (FA), shluková analýza (CLU) a vícerozměrné škálování (MDS). K hodnocení byly vybrány tyto sledované matrice: makrozoobentos, Dreissena polymorpha, biofilm, Jelec tloušť, plaveniny a sedimenty

2. Matrice makrozoobentos – Hydropsyche

Tab. 1: Data pro matrici Hydropsyche (hodnoty mediánu za 6 let sledování)

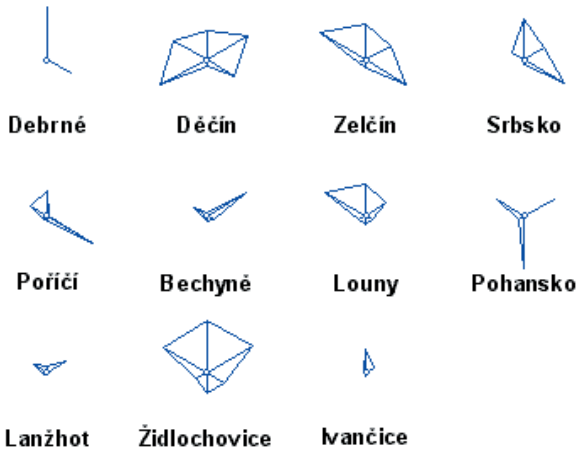
lokalita	říční tok	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	DDE [µg/kg]	DDT [µg/kg]	PCB [µg/kg]
Debrné	Labe	0,585	0,118	6,633	24,50	5,142	103,5
Děčín	Labe	0,398	0,278	7,516	47,48	53,70	261,2
Zelčín	Vltava	0,449	0,210	9,671	52,40	11,88	320,0
Srbsko	Berounka	0,480	0,193	9,200	44,10	6,717	161,8
Poříčí	Sázava	0,368	0,123	10,37	45,98	10,93	180,7
Bechyně	Lužnice	0,204	0,274	4,220	42,38	8,860	163,7
Louny	Ohře	0,416	0,198	3,900	55,58	13,06	295,6
Pohansko	Dyje	0,173	0,231	2,902	214,2	11,76	237,0
Lanžhot	Morava	0,223	0,192	2,890	32,56	8,040	169,4
Židlochovice	Svratka	0,567	0,296	5,740	99,94	15,54	311,2
Ivančice	Jihlava	0,348	0,149	2,940	38,28	6,410	117,3

2.1 Exploratorní analýza (EDA)



Obr. 1: Krabicový graf (Hydropsyche)

V krabicovém grafu (standardizovaná data) je patrné, že proměnné DDE a DDT se značně odlišují od ostatních. Vyskytují se zde výrazné maximální hodnoty. Tento fakt vede k předpokladu, že rozdělení dat DDE a DDT bude rozdílné od normálního a bude nutné provést transformaci jako předúpravu dat.



Obr. 2: Hvězdicový graf (Hydropsyche)

Symbolové (ikonové) grafy mám umožňují porovnávat podobnost jednotlivých objektů na základě podobnosti jejich grafických obrazců. Sledované objekty (lokality) se na hvězdicovém grafu jeví odlišně, tedy všechny sledované říční profily vykazují zřejmé odlišnosti v koncentracích monitorovaných látek v rámci matrice Hydropsyche. Jedinou dvojicí říčních profilů, u nichž lze spatřit alespoň mírnou podobnost obrazců, jsou Bechyně a Lanžhot.

Tab. 2: Základní charakteristiky znaků (po Box-Coxově transformaci a standardizaci)

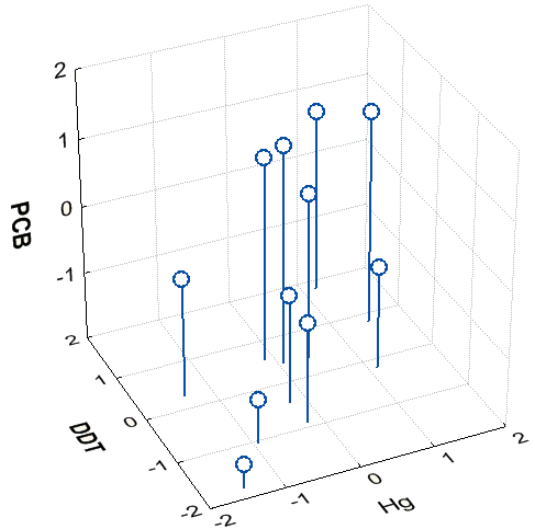
Hydropsyche		Počet objektů	Aritmet. průměr	Medián	Minimum	Maximum	Spodní kvartil	Horní kvartil	Rozptyl	Šikmost	Špičatost
původní data	Cd	11	0,4	0,4	0,2	0,6	0,2	0,5	0,0	-0,2	-0,9
	Hg	11	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0	-1,0
	Pb	11	6,0	5,7	2,9	10,4	2,9	9,2	8,2	0,3	-1,5
	DDE	11	63,4	46,0	24,5	214,2	38,3	55,6	2872,4	2,7	7,5
	DDT	11	13,8	10,9	5,1	53,7	6,7	13,1	184,9	3,0	9,5
	PCB	11	211,0	180,7	103,5	320,0	161,8	295,6	5990,9	0,2	-1,5
Box-Coxova transformace a standardizace	Cd	11	0	0,1	-1,5	1,5	-1,1	0,7	1	0,0	-0,9
	Hg	11	0	-0,1	-1,5	1,5	-0,9	1,1	1	0,0	-1,0
	Pb	11	0	0,1	-1,2	1,3	-1,2	1,1	1	0,0	-1,7
	DDE	11	0	-0,2	-1,3	2,4	-0,5	0,1	1	1,5	3,0
	DDT	11	0	0,3	-1,8	1,8	-0,9	0,6	1	-0,1	0,2
	PCB	11	0	-0,2	-1,7	1,2	-0,5	1,0	1	-0,3	-1,1

Porovnáním základních charakteristik znaků bez předúpravy a po předúpravě dat je patrný posun k normálnímu rozdělení. Hodnoty mediánu a aritmetického průměru se téměř rovnají, hodnoty šikmosti se více přiblížily 0, absolutní hodnoty rozdílů aritmetického průměru od horního a dolního kvartilu jsou si blízké, došlo ke snížení rozdílů mezi extrémy (maxima a minima) a středními hodnotami. To že je aritmetický průměr roven 0 a rozptyl roven 1 je důsledkem standardizace dat.

Tab. 3: Korelační matice znaků

Hydropsyche	Cd	Hg	Pb	DDE	DDT	PCB
Cd	1	-0,15	0,59	-0,26	-0,14	0,04
Hg	-0,15	1	-0,12	0,50	**0,68**	**0,64**
Pb	0,59	-0,12	1	-0,23	0,14	0,16
DDE	-0,26	0,50	-0,23	1	0,51	0,60
DDT	-0,14	**0,68**	0,14	0,51	1	**0,86**
PCB	0,04	**0,64**	0,16	0,60	**0,86**	1

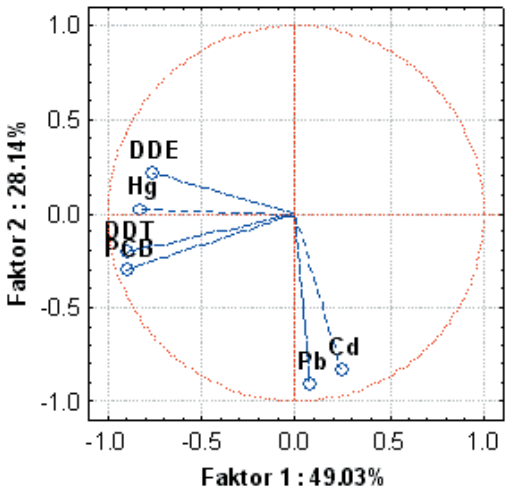
Hodnoty korelačních koeficientů jsou první informací o vzájemných vazbách mezi znaky. Nejsilnější korelace jsou mezi organickými ukazateli DDT, PCB a Hg (rtuť).



Rozptylový 3D-diagram názorně zobrazuje korelaci mezi znaky. Lze odhadnout směr přímky, která by co nejlépe proložila skupinu vyobrazených bodů, tedy novou osu jež by probíhala ve směru nejvyšší variability skupiny zobrazených proměnných

Obr. 3: Rozptylový 3D–diagram (Hydropsyche)

2.2 Metoda hlavních komponent (PCA)

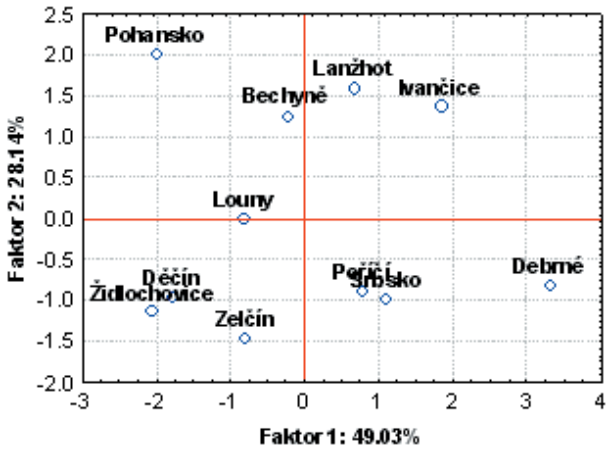


Původní znaky v prvních dvou hlavních komponentách:

1. Hg, DDE, DDT a PCB – silně pozitivně korelované, přispívají téměř výhradně do 1 hlavní komponenty, velmi silná pozitivní korelace mezi znaky Hg a DDE a mezi znaky DDT a PCB

2. Pb a Cd – silně pozitivně korelované, přispívají zejména do 2 hlavní komponenty, se znaky v 1 skupině jsou nekorelované

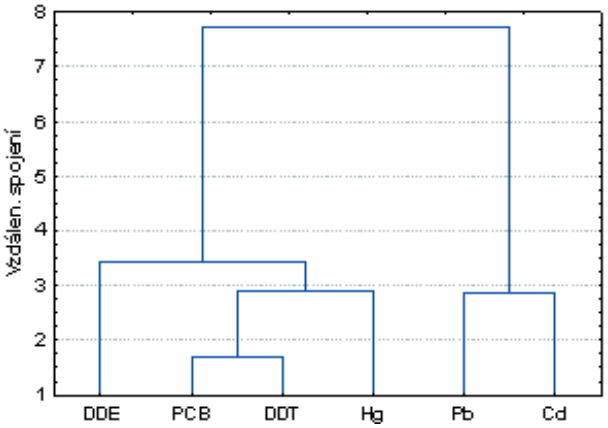
Obr. 4: Komponentní váhy (1 a 2 hlavní komponenta) (Hydropsyche)



U Srbska a Poříčí mají vyšší koncentraci olova a nižší koncentraci organických látek. Debrné se vyznačuje nízkou koncentrací organických látek a zvýšenou koncentrací olova. Pro Děčín, Zelčín a Židlochovice platí vyšší koncentrace olova nebo kadmia, rtuti a organických látek. Pro Pohansko platí vyšší koncentrace organických látek (zejména DDE) a nižší koncentrace olova a kadmia. Bechyně, Lanžhot a Ivančice mají všechny ukazatele poměrně nízké v porovnání s ostatními lokalitami. Louny - vyšší koncentrace organických látek (zejména PCB)

Obr. 5: Komponentní skóre (1 a 2 hlavní komponenta) (Hydropsyche)

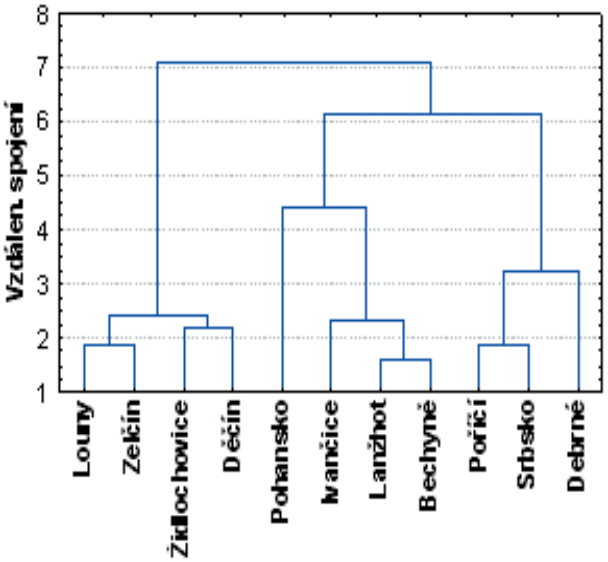
2.3 Shluková analýza (CLU)



Shlukovou analýzou jsme dospěli k obdobným závěrům jako v metodě hlavních komponent (Obr. 4: Komponentní váhy).

1. shluk – znaky PCB, DDT, DDE a Hg
2. shluk – znaky Pb a Cd

Obr. 6: Dendrogram (ukazatele) (Hydropsyche)



Shluky objektů vytvořené shlukovou analýzou nejsou sice zcela totožné, ale přece jen velmi podobné se skupinami blízkých si objektů v metodě hlavních komponent .

1. shluk – Bechyně, Lanžhot a Ivančice
2. shluk – Louny a Zelčín, Děčín a Židlochovice
3. shluk – Poříčí a Srbsko

Debrné je pak nejblíže 3 shluku. Pohansko je nejblíže 1 shluku. 2 a 3 shluk mají k sobě blíže než k 1 shluku.

Obr. 7: Dendrogram (objekty) (Hydropsyche)

2.4 Závěr k matrici Hydropsyche

Původních 6 sledovaných proměnných (ukazatele znečištění) lze zredukovat na 2 nové faktory. Do prvního nejvýznamnějšího faktoru se promítají pesticidní látky DDT a DDE, suma PCB a rtuť. Druhý faktor souvisí s koncentrací olova a kadmia. Vysvětlený rozptyl (u FA) v datech v prostoru 2 nových faktorů je necelých 68 %, to znamená, že téměř 32 % variability v datech byly vyhodnoceny jako šum. Za důvod poměrně vysoké hodnoty šumu, lze považovat jednak charakter dat (sledujeme bioakumulované chemické látky v živých organismech) a jednak malý počet monitorovaných říčních profilů ku počtu chemických ukazatelů (optimum je 20 objektů na 1 proměnnou a minimální poměr by měl být 5 ku 1). V matrici Hydropsyche se ze sledovaných toxických kovů, co do výše stanovených koncentrací, nejvýrazněji projevuje olovo a z organických látek pak suma polychlorovaných bifenylů. To potvrzuje i skutečnost, že právě PCB a olovo mají nejvyšší hodnoty vah pro 1 resp. 2 latentní proměnnou.

Stejným způsobem byly zhodnoceny ostatní matrice.

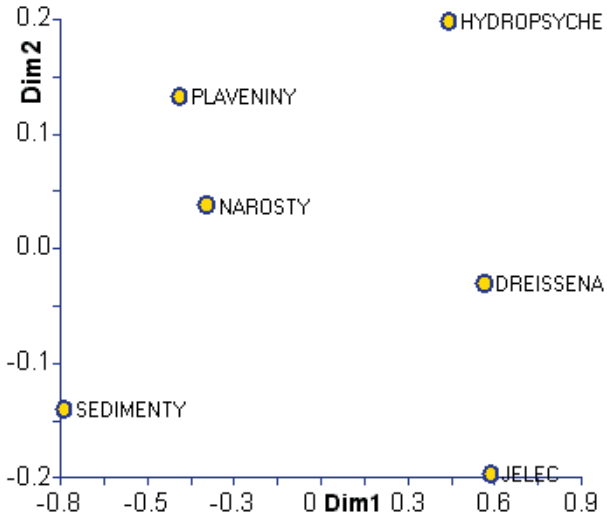
3. Porovnání matric na základě obsahu sledovaných látek

Tab. 4: Data [µg/kg] (Pivotové polosumy dle Hornova postupu [2])

	Hydropsyche	Dreissena polymorpha	nárosty	Jelec tloušť	sedimenty	plaveniny
Cd	352	948	1555	52	2168	1756
Hg	212	141	332	623	645	1171
Pb	6070	1033	53980	410	80820	68910
DDE	46,93	55,85	22,96	126,0	11,05	17,80
DDT	9,888	15,14	16,73	6,220	12,13	24,27
PCB	228,7	111,9	59,21	191,3	37,95	71,37

Aplikací metody vícerozměrného škálování (MDS) se pokusíme nalézt podobnost mezi matricemi s ohledem na obsah sledovaných ukazatelů znečištění. Jako vstupní data použijeme střední hodnoty monitorovaných ukazatelů pro jednotlivé typy matric vzorků. Jako střední hodnoty byly zvoleny pivotové polosumy vycházející z Hornova postupu [2] (vhodný pro odhad střední hodnoty středně velkých výběrů dat, n = 4 až 20).

3.1 Klasické metrické vícerozměrné škálování (CMDS)



Vzhledem k pozici bodu sedimenty (vyšší Cd, Hg a Pb, nižší DDE, DDT a PCB) mající nízké hodnoty pro obě dimenze, a pozici bodu Jelec tloušť (vyšší PCB a DDE, nižší Cd a Pb), která má s matricí sedimenty různou hodnotu pro dimenzi 1, ale stejnou pro dimenzi 2, lze učinit závěr, že znaky, které jsou pro obě zmíněné matrice vyhodnoceny různě přispívají do dimenze 1 a naopak neměnící se ukazatele přispívají více do dimenze 2. Tedy platí, že dimenze 1 roste: s růstem DDE a PCB a s poklesem Cd a Pb a dimenze 2 souvisí: s ukazatelem Hg a DDT.

Obr. 8: Grafická podoba mapy objektů

Z mapy objektů dále plyne, že matrice lze rozdělit na dvě skupiny: 1. skupina: Hydropsyche, Dreissena a Jelec tloušť – vyšší koncentrace DDE a PCB a 2. skupina: nárosty, sedimenty a

plaveniny – vyšší koncentrace Pb a Cd. Matrice Plaveniny a nárosty jsou si nejpodobnější (jejich body jsou nejblíže v mapě objektů). Další dvojicí podobných si objektů jsou matrice Dreissena polymorpha a Jelec tloušť. Naopak nejvíce nepodobné si navzájem (mající největší vzdálenost bodů v mapě znaků) jsou matrice sedimenty a Hydropsyche, dále pak dvojice matric Jelec tloušť a plaveniny.

4. Závěr

PCB (suma polychlorovaných bifenylů) je ukazatel, který se vyskytuje v nezanedbatelných koncentracích ve všech matricích. Pro jeho sledování jsou však nejvýznamnější matrice vyšších organismů (Hydropsyche, Dreissena a Jelec), ve kterých je i velmi významným znakem pro rozlišení říčních profilů z hlediska míry znečištění životního prostředí. Nejčastěji koreluje s koncentrací DDT.

DDE (p,p‘-dichlordifenyldichlorethen) je podobně jako PCB zejména v matricích (Hydropsyche, Dreissena a Jelec) a to opět ve vyšších koncentracích. Jako znak je sice o trochu méně proměnlivý než DDT, přesto však významný. Je považován za meziprodukt rozkladné řady DDT a výrazně bioakumulován v rybách.

DDT (p,p‘-dichlordifenyltrichlorethan) v porovnání s PCB a DDE se obvykle nachází v nižších stále však významných koncentracích. Koreluje nejčastěji s PCB, DDE, ale také s kovy a to zejména se rtutí. Nejvhodnější matrice pro jeho monitorování jsou plaveniny a to jak z hlediska vyšších koncentrací tak z hlediska, co by znaku významně přispívajícího do 1. latentní proměnné.

Pb (olovo) je z hlediska koncentračního výskytu ve sledovaných matricích nejvýznamnějším kovovým ukazatelem. U PCA se nejčastěji projevuje jako nejvýznamnější znak 2. latentní proměnné. Nejčastěji koreluje s kadmiem. Nejvhodnější pro jeho sledování jsou matrice: nárosty, sedimenty a plaveniny. Naopak nejnižší koncentrace jsou v matrici Jelec.

Cd (kadmium) se společně s olovem vyskytuje nejvíce v matricích: nárosty, sedimenty a plaveniny. Koreluje s olovem, ale někdy také se rtutí. V matrici Jelec je nejčastěji pod mezí stanovitelnosti.

Hg (rtuť) koreluje jak s kovy, tak s organickými látkami. Jednoznačně nejvhodnější pro její monitoring jsou plaveniny. V ostatních matricích je její koncentrace nepoměrně nižší a její stanovení bezpochyby zatíženo větší chybou. Přestože ze sledovaných kovů jsou její koncentrace obvykle nejnižší, je naopak nejvíce obsaženým toxickým kovem ve svalovině Jelce tlouště, což potvrzuje její vyšší bioakumulační schopnost v rybách.

Z hlediska monitorování vybraných toxických látek má největší význam matrice plaveniny a to pro monitoring kovů (včetně rtuti) a DDT a dále pak Dreissena polymorpha zejména pro monitoring organických látek. Pro monitoring kadmia jsou také vhodné sedimenty. Velmi vhodná matrice pro sledování DDE je rovněž Jelec tloušť. Některé matrice jsou si podobné (nárosty a plaveniny, Dreissena polymorpha a Jelec tloušť), nicméně žádné nedávají tak vzájemně blízký výsledek sledování vybraných látek, aby bylo možno některou matrici z monitoringu zcela vyloučit bez ztráty podstatných informací.

Literatura

[1] Český hydrometeorologický ústav. Hydrologie – oddělení jakosti vod. ON-LINE databáze jakosti vody. Dostupné na <http://hydro.chmi.cz/ojv/>

[2] MELOUN, M. – MILITKÝ, J., 2004. Statistická analýza experimentálních dat. 2. vyd. Praha: Academia. 953 s. ISBN 80-200-1254-0.

[3] MELOUN, M. – MILITKÝ, J. – HILL, M., 2005. Počítačová analýza vícerozměrných dat v příkladech. 1. vyd. Praha: Academia. 449 s. ISBN 80-200-1335-0.

[4] PYTELA, O., 2003. Chemometrie pro organické chemiky. 4. vyd. Pardubice. Univerzita Pardubice. 211 s. ISBN 80-7194-539-0.

[5] Statsoft CR. Software Statistica 7.0. Dostupné na: <http://www.statsoft.cz>

[6] TriloByte Statistical Software, s.r.o. Software QC Expert 2.5. Dostupné na: <http://www.trilobyte.cz/>

[7] OPgm STATISTIKA, CHEMOMETRIE, CHEMIE. Software OPstat 5.34. Dostupný na: <http://webak.upce.cz/~koch/cz/veda/OPgm.htm>.

[8] NCSS. Software NCSS 2000. Dostupné na: < http://www.ncss.com/ >

Kontakty na autora

1 Český hydrometeorologický ústav, oddělení jakosti vody,
e-mail: freisleben@chmi.cz, leontovycova@chmi.cz