**Kontaminace půdy**

Vácha, R.

1. *Vymezení pojmu kontaminace půdy*

Kontaminací půdy se rozumí nadměrný obsah nežádoucích prvků nebo látek (kontaminantů, polutantů) v půdách, který může vést k nežádoucím projevům. Jedná se o jednu ze základních forem degradace půdy, kterou uvádí např. „Soil Thematic Strategy“. Definování těchto nežádoucích jevů lze rozdělit do několika stupňů v závislosti na míře kontaminace. Iniciální kontaminací se rozumí stav, kdy je překročen přírodně daný obsah sledovaných prvků či látek v půdě (především určený jejich obsahem v půdotvorných substrátech). Vyšší úroveň kontaminace pak může znamenat tato rizika (Vácha et Sáňka, 2009):

* Zvýšenou zátěž potravního řetězce, způsobenou vstupem kontaminantů z půdy do rostlin, transferovou cestou půda – rostlina přes kořeny rostlin, vedoucí k překročení kritické zátěže rostlin (překročení limitních hodnot rizikových látek v pícninách a rostlinné produkci pro krmivářské a potravinářské využití).
* Překročení hodnot fytotoxicity u vybraných rizikových prvků, které může vést k významné redukci růstu rostlin a významnému snížení výnosu zemědělských plodin. Výrazné omezení růstu rostlin může také způsobit nedostatečnou ochranu povrchu půdy rostlinným pokryvem, s následujícími degradačními procesy (odnos půdních částic vodní a větrnou erozí atd.).
* Ovlivnění činnosti půdního edafonu toxickým působením kontaminantů, které následně může narušit např. procesy humifikace organické hmoty, pozitivní působení půdních mikroorganizmů na rostliny, tvorbu půdních agregátů činností půdního mezoedafonu apod.
* Ovlivnění kvality povrchové a podzemní vody nadměrnou kontaminací, způsobenou průnikem kontaminantů do podzemní vody a odnosem kontaminovaných půdních částic do povrchové vody, které druhotně může vést i ke kontaminaci rybničních a říčních dnových sedimentů.
* Přímé ohrožení zdraví, a to především osob, pohybující se na zatíženém pozemku při zpracování půdy, kdy jsou tyto osoby vystavené zvýšené prašnosti půdy a kdy dochází ke vstupu kontaminantů do organizmu cestou inhalační, dermální a orální. Toto riziko je aktuální především u As (karcinogen první kategorie) a perzistentních organických polutantů, s prokázanými toxickými vlastnostmi.

1. *Přístup k řešení kontaminace půdy v obecném měřítku*

Kontaminace půdy je problém, který souvisí především s lidskou činností. Přesto, že ke kontaminaci půdy dochází dlouhodobě, její řešení je intenzivnější v posledních cca 40-ti letech. To souvisí s rozvojem poznání, analytických metod a přesností laboratorních přístrojů. Evropský kontinent patří k těm částem světa, které se kontaminací půd zabývají jako jedny z prvních. Příčinou je vyspělá úroveň ekonomiky a zemědělská a průmyslová tradice evropských zemí. Průmyslová revoluce, která probíhala v průběhu 18. a 19. století a která postupně nastolila převažující podíl průmyslové výroby nad zemědělstvím v rámci hospodářského výsledku, měla nesporný vliv i na životní prostředí. Nárůst energetiky, využívání uhlí, aj., vedly k zásadnímu nárůstu emisí a zátěži životního prostředí kontaminanty v celé řadě evropských zemí (Guedron et al., 2016). Ke studiu historie zátěže evropského prostoru kontaminanty jsou využívány sedimenty, které archivují datovatelnou zátěž nejenom rizikovými prvky, ale např. i PAU, které jsou typickými produkty spalovacích procesů. Práce autorů Azoury et al., (2013) dokládá závislost nárůstu obsahů Pb, Hg a PAU, tedy kontaminantů typických pro spalovací produkty z uhlí, na využívání uhlí s nástupem průmyslové revoluce, a to téměř skokově okolo roku 1850. Zároveň byl potvrzen i pokles obsahů uvedených polutantů v sedimentech, datovaných k letům 1950- 1960, které jsou typické poklesem využívání uhlí v průmyslu. Není tedy pochyb o tom, že evropský kontinent je dlouhodobě pod vysokou environmentální zátěží. Současné technologie a úspěšná snaha o výrazné omezení vstupů polutantů do prostředí se na stavu zátěže jednotlivých složek prostředí, včetně půdy, pozitivně odráží, historická zátěž perzistentními polutanty, zejména toxickými prvky, je stále na mnoha místech kontinentu problematická a přispívají k ní i současné problémy, jakými jsou rostoucí nároky na dopravu, energie, atd. Jako specifický problém řady evropských zemí z nedávné minulosti lze uvést intenzivní využívání kalů z čistíren odpadních vod (Markard, 1988; Melcer et al., 1988). Data o kontaminaci půd v rámci Evropy jsou dostupná z Evropského půdního portálu – půdní data a informační systém, který spravuje Join Research Centrum (JRC) v italské Ispře.

V celosvětovém měřítku je přístup k problémům spojených s kontaminací půdy poměrně složitý. Zásadním problémem je nesrovnatelnost údajů o zátěži půd, kterými disponují především rozvinuté země. Realizace monitoringu kontaminace půd je poměrně nákladná záležitost, z tohoto důvodu nejsou systematická data v řadě zemí dostupná. O zmapování globálního stavu se v současné době snaží aktivita Global Soil Partnership. Existence „hluchých“ míst vede často k mnoha desinterpretacím, při snahách o globální vyhodnocení zátěže půd, kdy právě vyspělé země s dostatkem dat, vycházejí z tohoto hodnocení jako ty nejvíce znečištěné. Není přitom pochyb o tom, že rychlý rozvoj průmyslu v řadě rozvojových zemí, s nízkými nároky na ochranu životního prostředí, musí mít na oblast kontaminace půdy zásadní dopady. Nastavené standardy ochrany prostředí, ale i lidského zdraví, jsou v mnoha rozvojových zemích velmi nízké. Rychlý rozvoj průmyslu, spojený s růstem hospodářství přináší zmíněná ekologická rizika, jejichž řešení je s výhledem do budoucna i v těchto zemích nutností. Znamená to samozřejmě vysoké investice do monitoringu i výzkumu, protože srovnávací kritéria nejsou většinou pro danou oblast dostupná a bývají pak přebírána kritéria z oblastí pedologicky a klimaticky výrazně odlišných (Nizozemí, USA, Kanada, atd.). Poměrně značná pozornost je kontaminaci půd věnována v mnoha jihoamerických zemích, stejně jako v mnoha státech Asie. Uvedena může být Čína, která si uvědomuje značné problémy spojené s kontaminací půdy a vody, v důsledku rychlého průmyslového rozvoje. V roce 2014 tam byl zrealizován „Národní průzkum kontaminace půd“, pod záštitou vládních ministerstev, jehož výsledky potvrdily významnou zátěž půd mnoha oblastí Číny polutanty. Následně byl v roce 2016 vypracován „Akční plán prevence a kontroly kontaminace půd“, jehož účelem je ochrana nekontaminovaných půd a implementace managementu rizik a remediačních opatření kontaminovaných půd. Míra naplnění uvedeného plánu bude pochopitelně závislá na celé řadě faktorů, je však zřejmé, že problémy kontaminace půd začínají být stěžejní i v oblastech, kde jim doposud nebyla věnována příliš velká pozornost, neboť stav životního prostředí se netýká pouze lokálních podmínek, ale odráží se také v oblasti obchodu a hospodářství, zejména při vývozu zemědělské produkce. Nicméně, v mnoha zemích je řešení problematiky kontaminace půd z ekonomických důvodů prozatím nereálné. Je třeba si uvědomit, že náklady na případná nápravná (remediační) opatření dosahují tak vysokých nákladů, že závazný příslib řešení situace odradil i řadu vyspělých zemí Evropy k implementaci Tematické strategie ochrany půdy. Náklady na řešení problémů spojených s kontaminací půd vylučují v mnoha případech i relativně dostupná řešení. Příkladně v Indii je 60% rolníků závislých na závlahách. Tato situace je zde úzce spojena i s problémem kontaminace, z důvodů vysoké závislosti hospodařících rolníků na odpadní vodě z komunálu i průmyslu. Tato situace je monitorována, byl prokázán výrazný přestup kontaminace do potravních řetězců, řešení je však prozatím nereálné (Yadav et al. 2015).

1. *Typy kontaminantů*

Půda může být kontaminována širokým spektrem nežádoucích látek s potenciálním toxickým účinkem. Pokud vynecháme specifické případy úniků nebezpečných chemických sloučenin do prostředí, jakými jsou silné kyseliny, zásady, kyanidy, radioizotopy, atd., rozlišují se kontaminanty na skupinu anorganických, kam se řadí potenciálně rizikové (toxické) prvky a organických, zahrnující skupiny tzv. perzistentních organických polutantů.

* 1. *Rizikové prvky*

Rizikové prvky nebo také potenciálně toxické prvky, zahrnují kovy a metaloidy. Skupina rizikových prvků zahrnuje poměrně vysoký počet prvků, které působí ve vyšších koncentracích (vyšších než esenciálních, popř. pozaďových), fyto nebo zoo-toxicky. Toxicita rizikových prvků je úměrná aktivitě volných iontů v prostředí (Hall et al., 1999). Mnohé toxické prvky jsou zároveň i prvky stopovými, tzn., že jejich koncentrace v daném prostředí nepřesahuje hodnotu 100 mg . kg-1 (Jurinaka et Tanji, 1993) a značný počet prvků je také esenciální pro rostliny nebo živočichy. Z velké části zahrnují rizikové prvky skupinu tzv. těžkých kovů.

Již v roce 1987 popisují Beneš a Pabiánová, (1987) vlastnosti a distribuci 36 prvků v půdách, které mohou být za určitých podmínek rizikové (hovoříme též o potencionalitě rizikovosti). V oboru kontaminace půd, je však řešen pouze menší podíl tohoto širokého souboru prvků. Kritériem výběru je v první řadě současný stav úrovně poznání o zdravotním významu rizikových prvků a problémech spojených s jejich výskytem v půdách.

Rizikové prvky jsou v pedosféře obsaženy v pevné fázi a v roztoku (Römkens, 1992)

pevná fáze

* rizikové prvky adsorbované na jílové minerály, (hydr)oxidy a organickou hmotu
* rizikové prvky ve formě sloučenin
* rizikové prvky obsažené v půdotvorném substrátu

roztok

* volné kovy
* anorganické komplexy
* organické komplexy

Rizikové prvky obsažené v půdním roztoku tvoří velmi malou část jejich celkového půdního obsahu, ale z hlediska jejich mobility a biologické dostupnosti mají primární význam. Proces přechodu prvků z pevné části do roztoku je kontinuálním a stále nedostatečně popsaným jevem. Někteří autoři se snaží o vypracování matematických modelů, zohledňujících vybrané půdní charakteristiky (pH, obsah organického C) a celkový obsah rizikových prvků k predikci výskytu obsahu volných prvků v půdním roztoku (Sauvé, 1999).

Odhadem zhruba 10% podíl rizikových prvků v pevné fázi poskytuje výměnné ionty. Podle Shumana, (1991) mají významný podíl na přechodu do půdního roztoku pouze adsorbované ionty. Tyto hodnoty však značně kolísají u jednotlivých prvků a jsou rozdílné i v závislosti na jejich celkové koncentraci, původu a v neposlední řadě půdních podmínek. V půdě se rizikové prvky sorbují (iontovou výměnou nebo chemi-sorpce) na organické a anorganické sloučeniny (hovoříme o organo-minerálním sorpčním komplexu). Některé chemické metody umožňují stanovení vybraných vazeb, většinou se jedná o tzv. sekvenční analýzy nebo též frakcionace (např. v EU standardně používaná metoda BCR, vymezující celkem 4 frakce). Původně byly tyto metody zavedeny pro stanovení vazeb prvků v kalech z čistíren odpadních vod, frakcionace dle Tessiera (Tessier et al., 1979). Později byly tyto metody rozpracovány i pro půdu, příkladem může být sekvenční analýza Zeien et Brümmer, (1989), která zahrnuje následující frakce:

* vodorozpustné (v půdním roztoku)
* výměnné
* organicky vázané
* vázané na oxidy Fe a Mn
* vázané ve sloučeninách (karbonáty, fosfáty, sulfidy)
* zabudované v krystalických strukturách silikátů (reziduální)

Chování rizikových prvků v půdách je ovlivněno půdními vlastnostmi a různé rizikové prvky mohou mít i různý stupeň závislosti na vybraných půdních vlastnostech. K nejdůležitějším patří:

* kationtová výměnná kapacita
* půdní reakce (pH)
* redukčně-oxidační potenciál půdy
* obsah organické hmoty
* struktura
* salinita půdy
* mikrobiální aktivita

Kationtová výměnná kapacita půdy je dána především velikostí organominerálního sorpčního komplexu, který určuje pufrační schopnost půd. Pufrační vlastnosti půd přímo ovlivňují i zranitelnost (vulnerabilitu) půd vůči negativním vlivům potencionální kontaminace rizikovými prvky (Podlešáková et al., 1997). Na pufrační schopnosti půd se může významně podílet vyšší obsah volných oxidů Fe a Mn v některých půdách. Hydr(oxidy) Fe a Mn jsou schopné pufrovat vyšší obsahy některých rizikových prvků (Němeček et al., 2010; Sörensen et al., 1999).

Minerální a organický podíl půdy podléhá vzájemným interakcím, při kterých dochází ke slučování minerálních a organických substancí. Při těchto procesech jsou stálé organické sloučeniny (sloučeniny dusíku, alkylaromáty apod.) selektivně vázány na jemnou jílovou frakci, a tím dochází ke vzniku organo-minerálního sorpčního komplexu půd (Righi et al., 1995).

Nejvýznamnějším podílem minerálního sorpčního komplexu jsou jílové minerály, produkty zvětrávání primárních minerálů. Turpault et al., (1996) zjistil, že např. u lesních kyselých kambizemí z rul a žul se na kationtové výměnné kapacitě významně podílí i hrubý minerální podíl (frakce 0.2 – 2 mm).

Proces tvorby jílových minerálů závisí na výchozím primárním minerálu a pedo-klimatických podmínkách. V našich podmínkách jsou zpravidla výchozím primárním minerálem u rozšířeného půdního typu neutrálních až kyselých kambizemí slídy, které větrají v posloupnosti půdní slídy-illit-půdní vermikulit-půdní smektit, popř. sekundární chlorit u kyselých půd (Němeček et al., 1990).

Jílové minerály se z hlediska vazby rizikových prvků uplatňují při sorpci některých kationtů (Ni, Zn, Cd, Pb), přičemž adsorpce těchto prvků jíly je silně ovlivněna poměrem Si/Al, sférickým efektem mezivrstev, Lewisovou kyselinovou sílou kovů a hodnotou pH prostředí (Schulthess et Huang, 1990). Vzájemný podíl minerální a organické složky na celkové kationtové výměnné kapacitě závisí na půdním druhu a typu a rozdíly vzájemného poměru se budou u jednotlivých půdních představitelů diametrálně lišit. Obecné údaje hovoří o 10 – 85% podílu organického sorpčního komplexu na celkové kationtové výměnné kapacitě půdy (Turpault et al., 1996). Samotná vazba rizikových prvků na organo-minerální sorpční komplex je přitom specifická s tím, že některé rizikové prvky se váží přednostně na minerální složku sorpčního komplexu, u jiných byla prokázána intenzivní vazba na organický podíl (Cu, Hg, Pb).

Vliv půdní reakce na chování rizikových prvků byl prokázán v mnoha pracích. Z některých (Podlešáková et al., 2001) vyplývá nepřímá korelace půdní reakce s mobilitou rizikových prvků v půdě i jejich transferem do testovaných plodin. Mobilní rizikové prvky (Cd, Zn, Mn, Ni, Co) vykazují všeobecně těsnou závislost na změně pH a reagují i na jeho malé změny. Vliv půdní reakce na chování nemobilních rizikových prvků (Cr, Pb, V, Be) je méně významný a ke zvýšení jejich mobility, a především pak transferu do rostlin, je třeba drastického poklesu půdní reakce (kromě As, který vykazuje se změnou pH  přímou korelaci).

K podobným závěrům došli také Csillag et al., (1999), kteří sledovali vliv půdní reakce na obsah Cd, Cr, Ni, Pb a Zn v půdním roztoku na uměle kontaminované kyselé kambizemi. Z publikovaných výsledků vyplývá, že v případě mobilních rizikových prvků (Cd, Zn a Ni) závisel obsah kovů v půdním roztoku na koncentraci v půdě a pH. Pb a Cr se uvolňovaly do půdního roztoku pouze v případě extrémního zvýšení půdní acidity.

Mnoho prací referuje o primárním významu pH na chování rizikových prvků při porovnání mnoha souběžně působících faktorů. Gavi et. al., (1997) zkoumal závislost obsahu Cd v zrnu pšenice na hnojení N, P, K a půdní reakci. Prokázal pouze závislost obsahu Cd v zrnu na půdní reakci, vliv aplikace hnojiv byl neprůkazný.

Goldberg et Foster, (1997) porovnávali vliv půdní reakce, koncentrace Mo v půdním roztoku, teploty, koncentraci konkurenčních iontů a iontového proudu na adsorpci Mo na oxidy Fe, amorfní Al a jílové minerály v aridní půdě. Zjistlili, že tato adsorpce je funkcí pH a koncentrace Mo v půdním roztoku.

Jones et al., (1997) zjistili závislost As na úrovni pH ve vzorcích hlušiny a rybničního kalu. Hodnota pH korelovala s existencí rozpustných forem As významněji, než jeho celkový obsah ve zkoumaných vzorcích. Tuto skutečnost vysvětluje závislostí sorpčních reakcí na pH, kdy je As mobilizován vazbou na oxidy Fe, přičemž vznik této vazby je ve svém důsledku mnohem významnější, než tvorba netozpustných solí As, které vznikají srážením. Vápněním významně zvýšil mobilitu As.

Riuwerts et al., (1999) porovnávali vliv pH a obsahu rozpustného organického uhlíku na vyluhovatelnosti Cd, Cu, Pb a Zn z půdy vodním výluhem a chloridem vápenatým. Při použití vodního výluhu byla prokázána korelace pH s obsahem Cd a Zn, kdy s rostoucí aciditou dochází k vytěsnění těchto prvků z kationtových výměnných vazeb ionty vodíku. Vyluhovatelnost Pb a Obsah Cu koreloval těsněji s obsahem organického C. Při použití chloridu vápenatého změna pH ovlivnila vyluhovatelnost Cd, Zn a Pb.

Hodnota půdní reakce zároveň ovlivňuje i biologickou přístupnost a toxicitu rizikových prvků (výskyt jejich forem v půdním prostředí) pro organizmy. Rimmer et al., (1999) popisuje vysokou toxicitu Cu pro vyšší rostliny, jestliže v půdě kontaminované Cu došlo k výraznému poklesu úrovně pH. Při hodnotách pH okolo 4 byla Cu v půdě zastoupena převážně v anorganické formě, lehce přístupné pro testované rostliny.

Lebourgh et al., (1998) zkoumali vliv pH na změnu forem Cd, Cu , Pb a Zn v nenasyceném roztoku ve třech různých extraktech (0.01M CaCl2, 0.1M NaNO3, 1M NH4NO3). Zjistili, že acidita přímo ovlivňuje změnu forem rizikových prvků v jednotlivých extraktech.

Oxidačně-redukční potenciál půdy (Eh), který charakterizuje oxidační a redukční podmínky v půdním prostředí, je faktorem důležitým pro posouzení stability různých forem kovů (Cibulka et al., 1991).

Redukčně-oxidační režim má největší vliv na přeměny sloučenin Fe, Mn a S v půdě (Němeček et al., 1990). U železa mají v oxidačně-redukčních reakcích největší význam ionty Fe2+ a Fe3+ , volné oxidy a hydroxidy, fosfáty, sulfidy a komplexní sloučeniny s organickými látkami. Mangan je v půdě zastoupen ve dvou nebo čtyřmocné formě iontů, oxidů nebo karbonátů. U půd, které obsahují sírany, dochází v redukčních podmínkách k jejich přeměně na sulfidy.V černých a rezivých akumulacích reoxidovaných hydratovaných oxidů a hydroxidů Fe a Mn v hydromorfních půdách byl zjištěn zvýšený výskyt Co, Ni, Cu a Zn.

Podle autorů Römkens et al., (1992) se projevuje působení redoxního potenciálu půdy změnou oxidačního čísla rizikových prvků. Na chování rizikových prvků má dále negativní vliv rozpouštění oxidů Fe, Mn v redukčních podmínkách, naopak vznik karbonátů a sulfidů železa v redukčních podmínkách může vést ke snížení mobility rizikových prvků, stejně jako reakce sulfidů s těžkými kovy.

Z prací VÚMOP (Němeček et al., 2010) vyplývá vysoká závislost mobility Mn v půdě na oxidačně-redukčních podmínkách a byla prokázána jeho vysoká mobilita v podmínkách oxidačního prostředí.

Obsah organické hmoty v půdě může významně ovlivnit chování některých rizikových prvků v půdách, a to především Cu, Hg, Pb, v menší míře i Zn a Cd. Wang et Huang, (1999) uvádějí afinitu čtyř rizikových prvků k humusovým substancím v posloupnosti Pb > Cu > Cd > Zn.

Donisa et al., (1999) porovnávali vazbu rizikových prvků na organickou hmotu ve dvou odlišných půdních typech. U obou půd zjistili vysokou afinitu k organickým molekulám u Cu a Pb, nižší u Cr, vazba dalších rizikových prvků (Cd, Mn, Zn) se mírně lišila v závislosti na půdním typu.

Organické substance mohou ovlivnit chování rizikových prvků v půdě několika způsoby. Vznik migrujících komplexů je příčinou zvýšené rozpustnosti rizikových prvků, dále může být výrazně změněn poměr mezi oxidovanými a redukovanými formami rizikových prvků v půdě a dochází i k ovlivnění vazby rizikových prvků na pevnou půdní matrici (Singer, 1977).

Nejvýznamnějšími reakcemi, které byly mezi rizikovými prvky a organickou hmotou popsány, patří tvorba komplexů a chelátů s organickými molekulami (Beneš et Pabiánová, 1987). Většina kovů vykazuje přednostní vazbu s fulvo a huminovými kyselinami, některé kovy (Cu), vykazují vyšší afinitu k huminovým kyselinám (Kabata-Pendias et Pendias, 1984), jiné kovy (Cd) se váží ochotně s fulvokyselinami (Coughtrey et Thorne, 1983).

Wang a Huang, (1999) zkoumali vazbu rizikových prvků na humusové substance v kompostu, ve kterém byly zastoupeny v nejvyšší koncentraci fulvokyseliny s molekulovou hmotností < 1000, v nižší koncentraci fulvokyseliny s molekulovou hmotností > 1000 a v nejnižší koncentraci huminové kyseliny s molekulovou hmotností > 1000, při dvou úrovních pH. Intenzita zjištěných interakcí mezi rizikovými prvky a uvedenými kyselinami klesala v posloupnosti FK s nízkou molekulovou hmotností, FK s vyšší molekulovou hmotností a huminové kyseliny. Vazba byla intenzivnější při nižší aciditě ( pH 6.5), kdy byla zjištěna vyšší aktivita funkčních skupin humusových substancí než při aciditě vyšší (pH 4).

Demin et al., (1999) uvádí závislost intenzity reakcí mezi rizikovými prvky a huminovými kyselinami na úrovni pH. Při vyšší hodnotě pH dochází k intentivnějšímu štěpení protonů z aktivních vazebných míst huminových kyselin, které mohou být následně obsazeny rizikovými prvky. Při vazbě iontů rizikových prvků do vnitřní struktury huminových kyselin dochází podle autorů ke strukturálním změnám molekul huminových kyselin. Tyto strukturální změny vedou ke vzniku vysoké stability metalohuminových komplexů.

Sorpce rizikových prvků na stabilizovanou organickou hmotu (za vzniku stabilních metalohuminových komplexů) může vést ke snížení mobility rizikových prvků v půdě, aplikace slabě rozložené organické hmoty je však příčinou vazby rizikových prvků na nestálé a migrující organické molekuly (slabě poutané fulvokyseliny). Vznik těchto organo-metalových sloučenin vede k růstu mobility rizikových prvků v půdním prostředí (Shijian et al., 1995). Madrid et Diaz-Barrientos, (1999) dosáhl aplikací různých organických materiálů výrazné mobilizace i imobilizace jednotlivých rizikových prvků.

Vliv struktury půdy na chování rizikových prvků souvisí úzce s obsahem a kvalitou jílových minerálů v půdě a jejich podílem na zrnitostním složení půdy. Vedle zmíněné adsorpce rizikových prvků jílovými minerály existují práce, zabývající se vlivem zrnitostního složení půdy na mobilitu rizikových prvků v půdním prostředí. Facchinelli et al., (1999) sledovali rychlost „prostupu“ Pb, Cd a Cr půdním profilem a došli k hodnotě 0,2 – 2 cm v průběhu jednoho roku. Rychlost migrace sledovaných kovů vykázala přímou korelaci s obsahem písku v půdě. Porozita půdy se významně podílela na migraci rizikových prvků. Oproti tomu nepřímá korelace s obsahem organické hmoty dokumentuje proces vazby rizikových prvků na organickou hmotu, a to především ve svrchním horizontu půdního pokryvu.

Význam fyzikálně-chemických vlastností půdy na mobilitu rizikových prvků v půdním prostředí je uveden v práci Grau et al., (1999), kteří sledovali transfer těžkých kovů z půdy do podzemní vody. Zjistili, že obsah rizikových prvků v podzemní vodě nezávisel pouze na jejich rozpustnosti (obsahu v půdním roztoku), ale že významně koreloval také s množstvím migrujících koloidních částic. Koloidní částice se v tomto procesu uplatňují jako nosiče rizikových prvků a mohou významně přispívat např. ke kontaminaci podzemní vody.

Vliv salinity půdy na chování rizikových prvků souvisí s tvorbou komplexů rizikových prvků s chlorem (tzv. chlorokomplexů) a pohybem těchto komplexů v půdním prostředí. Výskyt půd s vyšší hodnotou salinity je v podmínkách České republiky ojedinělým jevem (Němeček et al., 1990). Zvýšený obsah soli v půdě však nemusí být dán pouze přirozenou genezí půdy. Příkladem je práce Martinez et al., (1999), která informuje o druhotné antropogenní degradaci půd úrodné zemědělsky využívané oblasti, aplikací odpadních závlahových vod s vysokým obsahem solí. V těchto půdách byla zjištěna zvýšená mobilita rizikových prvků, zejména Cd a Pb, způsobená vazbou Cd a Pb na vysoké obsahy Cl v půdě.

Z mnoha publikovaných prací vyplývá, že také biotická složka půdy je významným faktorem, ovlivňujícím chování rizikových prvků v půdách. Její působení spočívá v ovlivnění rychlosti rozkladu a mineralizace organické hmoty v půdě (Hattori, 1996). Další prokázanou skutečností je kumulace rizikových prvků v mikrobiální mase (Kanazawa et Mori, 1996), která je spojená s jejich dočasnou imobilizací v půdním prostředí. Kanazawa a Mori uvádějí vysokou koncentraci Cd v biomase (48mg Cd.g-1 biomasy). Doporučují využití bioakumulace Cd k remediačním postupům (bakteriální extrakce), kontaminovaná mikrobiální biomasa může být využita i jako recyklovatelný zdroj Cd. Odumírání a rozklad těl mikroorganismů však vede k opětovnému uvolnění rizikových prvků do půdního prostředí.

Aktivita mikroorganizmů v některých případech přímo ovlivňuje biologickou přístupnost rizikových prvků pro vyšší organizmy. To potvrzuje práce kolektivu Guo et al.(1996), kteří popisují vliv mykorhizálních organizmů (hub) u rostliny *Phaseolus vulgaris* na příjem rizikových prvků Cu, Zn a Cd rostlinou.

Aktuální otázkou je vzájemná interakce rizikových prvků a půdních mikroorganizmů. Ovlivnění aktivity půdních mikroorganizmů zvýšenou koncentrací rizikových prvků v půdě se zpětně odráží na inhibici rozkladu rostlinných zbytků (Hattori, 1996), a tím pádem dochází ke změnám režimu vazby rizikových prvků na organickou hmotu v půdě (Aoyama et Nagumo, 1997; Morin et al., 1999). Zjištěná odezva mikroorganizmů na kontaminaci rizikovými prvky vedla také k mnoha pokusům o využití mikrobiální aktivity jako indikačního činidla kontaminace (Filip et al., 1994; Kelly et Tate, 1998). Jako problematická se však ukázala být nízká úroveň odezvy mikrobiální aktivity, překrytá odezvou na změnu fyzikálních podmínek (aerace, vodní režim půdy, obsahy nutrientů) a postupná adaptabilita mikroorganizmů na znečištění. Tato zjištění značně komplikují využití mikrobiálních indikátorů (Němeček et al., 1998).

Vysoká schopnost adaptability mikroorganizmů je zmíněna i v práci Kanazawy a Moriho (1996), kdy autoři identifikovali v půdě dlouhodobě silně zatížené vysokým obsahem Cd 14 druhů bakterií rezistentních vůči Cd a z tohoto počtu bylo 6 druhů identifikováno nově, jako bakterie vůči Cd rezistentní.

Dar, (1997) uvádí, že senzitivita mikrobiální aktivity na zvýšené obsahy Pb byla vysoká na lehkých písčitých půdách a na půdách těžších byla neprůkazná. Vliv půdního typu na odezvu mikrobiální aktivity na kontaminaci Cd uvádí také Dušek, (1995).

Uvedené faktory jsou nejvýznamnějšími faktory, působícími na chování rizikových prvků v půdách. Vedle nich se mohou v konkrétních podmínkách uplatňovat i teplota, přítomnost konkurenčních iontů (Juillot et al., 1999), vzájemné synergické nebo antagonistické vztahy rizikových prvků v půdách (Kozák et Jehlička, 1991), promyvný režim půd, různý biotický a vegetační režim i další vlivy.

V legislativě ČR, která řeší otázku kontaminace půd rizikovými prvky (vyhláška MŽP č. 153/2016 Sb.) je uvedeno 11 sledovaných rizikových prvků (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V a Zn).

Důležitou vlastností, která je rozhodující z hlediska pohybu rizikových prvků v prostředí, je jejich mobilita v půdním prostředí (přechod z pevné půdní matrice do půdního roztoku). Ke stanovení mobility rizikových prvků jsou využívány specifické analytické postupy, lišící se podílem rizikových prvků, které jsou vytěsněny (extrahovány) z půdního vzorku do rozpouštědla (extraktu), ve kterém jsou následně stanoveny. Agresivita extrakčního činidla je z tohoto pohledu rozhodujícím parametrem. Při použití nejsilnějších extrakčních činidel, která jsou schopná rozpustit i krystalické mřížky minerálů (např, rozklad vzorku směsí kyseliny HF, HNO3 a HClO4), tak získáme veškerý obsah rizikových prvků, obsažených v půdě a tento obsah označujeme jako celkový (totální). Standardně se dnes používá, a to především z pohledu jednoduššího analytického postupu, rozklad vzorků půdy roztokem lučavky královské, který se celkovému obsahu velmi blíží (udává se jako pseudo-totální obsah).

Stanovení celkového (totálního, popř. pseudototálního) obsahu rizikových prvků v půdě je podle nových poznatků o chování rizikových prvků v půdách považováno za kvantitativní veličinu, která nemůže postihnout formy výskytu rizikových prvků v půdním prostředí. Ty jsou úzce spojeny s mobilitou a biologickou přístupností prvků. Nebezpečí, plynoucí z výskytu mobilních forem rizikových prvků v pedosféře, lze popsat fyzikálně-chemickými zákony (rovnovážné stavy pevná fáze-půdní roztok) a fyzikálními zákony (transport do podzemní, popř. povrchové vody). Vyjádření procesu transferu rizikových prvků pak podléhá složitějším zákonitostem a dle Peijneburga et al., (1998) je biologická přístupnost proces dynamický, který lze vyjádřit

* fyzikálně-chemicky podmíněnými procesy desorpce a tvorby rozpustných komplexů
* fyziologicky podmíněným procesem příjmu prvků

Z uvedených skutečností vyplývá, že k odhadu nebezpečí vstupu rizikových prvků do dalších médií ekosystému, včetně rostlinné produkce, je nutné uvažovat mobilní forma rizikových prvků. Podlešáková a Němeček doporučují ke stanovení mobilních forem následující činidla, používaná na základě vlastního studia mobility rizikových prvků a zahraničních údajů (Hornburg et Brümmer, 1990):

* Ke stanovení mobilních frakcí extrakt 1M NH4NO3 , extrakt 0,01M CaCl2, v současné době se více používá i 0,33M kyselina dusičná
* ke stanovení potenciálně mobilizovatelného podílu extrakt 0,025M Na2EDTA.

K dispozici jsou i další práce, které popisují využití „slabých“ extrakčních činidel ke speciaci rizikových prvků (Thöming et Calmano, 1999) vztažených nejenom k jejich mobilitě, ale i biologické přístupnosti.

Podlešáková et al., (2001) rozdělují rizikové prvky na základě studia jejich mobility a transferu do rostlin do 3 skupin:

* Prvky s vysokou mobilitou a závislostí na pH a vysokým transferem do rostlin, kam byly zařazeny Mn, Cd, Co, Zn, Ni,
* prvky s vysokou potenciální mobilitou PbaCu,
* prvky s nízkou mobilitou i nízkou potenciální mobilitou a nízkým transferem do rostlin Be, As, Cr, V.

Vyjádření biologické přístupnosti rizikových prvků pro rostliny je komplikováno faktorem vlastního procesu regulace příjmu rizikového prvku rostlinou, vytvoření univerzálního postupu je proto iluzí. Mnozí autoři naznačují směry řešení, např. Hornburg et Brümmer, (1990) dosadili do rovnice, odvozené vícenásobnou regresní analýzou, hodnoty celkových obsahů, popř. mobilních forem hodnoty pH půdy, s platností pro omezený výběr prvků a rostlin.

Z dřívějších prací VÚMOP je patrné, že mobilita prvků, vyjádřená mobilní formou, může být v různé korelaci s jejich transferem do rostlin, např. příjem Cu rostlinou je významný i při její nižší mobilitě, naopak Ni je charakterizován i při poměrně vysoké mobilitě (s vysokou závislostí mobilních forem na pH půdy) nízkým transferem do rostlin. Statistické vyjádření složitých vztahů faktorovou analýzou a vícenásobnou regresí umožnilo vypracování predikčních rovnic příjmu rizikových prvků rostlinami. Predikční rovnice, využívající mobilní formy i odvozené nepřímé faktory mobility (ph, jíl, humus) jsou modifikované při různých podmínkách pro jednotlivé rizikové prvky. Při jejich použití byla všeobecně vyjádřena potenciální nebezpečnost jednotlivých rizikových prvků (např. vysoká rizikovost Cd) v půdě, vzhledem k transferu do rostlin.

Při sledování biologické přístupnosti rizikových prvků pro rostliny je nezbytné odlišit vstupy do rostlin transferovou cestou

* půdní roztok-rhizosférní prostředí-kořen-nadzemní část
* mimokořenový, foliární vstup rizikových prvků do rostlin, ovlivněný nejvíce suchou a mokrou depozicí, prašností půdy, aplikací agrochemikálií a další povrchovou kontaminací nadzemní části rostlin

Z výše uvedených názorů na biologickou přístupnost rizikových prvků pro rostliny je zřejmé, že v procesu příjmu prvků rostlinou se uplatňuje mechanizmus přechodu rizikových prvků z pevné fáze do půdního roztoku a mechanizmus vlastního příjmu rizikových prvků rostlinou, prostřednictvím kořenového systému, do jehož blízkosti jsou prvky transportovány difuzí.

Vlastní působení rostlin se začíná uplatňovat v rhizosférní oblasti změnou pH prostředí, způsobenou kořenovými exudáty. Působením organických kyselin může dojít k dočasnému zvýšení mobility a biologické přístupnosti rizikových prvků. Krishnamurti et al., (1997) zjistili, že organické kyseliny, obsažené v kořenových exudátech, zvyšovaly biologickou přístupnost Cd v průběhu 2 hodin po jejich přidání do půdy, následně však byly rozloženy mikrobiální aktivitou a Cd bylo zpětně vázáno na negativně nabité půdní částice.

Lorenz et al., (1997) uvádí, že koncentrace Cd v půdním roztoku, získaného v oblasti rhizosféry, korelovala lépe s obsahem Cd v rostlině, než obsah Cd v půdním roztoku mimo oblast rhizosféry. U Zn však tatu závislost neprokázali.

Youssef et al., (1999) ve své práci o vlivu Ni na distribuci Cu a Zn v rhizosférním prostředí došel k závěru, že příjem Cu a Zn rostlinou vykazuje vysokou korelaci s obsahem těchto prvků v rhizosféře.

V oblasti rhizosféry dále dochází ke slučování rizikových prvků s organickými látkami prostřednictvím chelátových vazeb, v případě mykorhizálních rostlin ovlivňuje biologickou přístupnost prvků i aktivita symbiotických mikroorganizmů (Guo et al., 1996; Helal et Issa, 1999).

Na příjmu prvků kořenovým systémem se podílí nejvíce kořenové vlášení svojí sorpční plochou a metabolicky vysoce aktivními buňkami (Šebánek et al., 1983). Příjem naprosté většiny elementů kořeny rostlin probíhá jako aktivní nebo pasivní proces. Aktivní mechanizmus je výsledkem fyzikálně-chemických reakcí mezi půdní matricí, půdním roztokem a kořeny rostlin. Pasivní příjem je způsoben iontovou výměnou na povrchu kořenů (Dufey et al., 1999). Vlastní pronikání prvků do rostliny je potom specifické a dané často synergickými a antagonistickými vztahy iontů v půdním roztoku, např. Tlustoš et al., (1999) udávají, že forma dusíku v živném roztoku (NH4-N, NO3-N) může ovlivnit koncentraci Cd v rostlinné hmotě.

V práci Cibulky et al., (1991) je popsán mechanizmus příjmu Cd kořeny ječmene. Na něm se podílí výměnná adsorpce spojená s pronikáním Cd do Donnanova volného prostoru s následnou vazbou Cd na zbytky střední lamely buněčných stěn, které jsou pektinové povahy (Wolterbeek, 1987). Jako další mechanizmus příjmu je uvedena ireverzibilní nemetabolická fixace v buněčné stěně, která může představovat bariéru vstupu Cd do cytoplazmy buněk. Za nejvýznamnější mechanizmus v procesu příjmu Cd kořeny je však považována difuze.

Koncentrace rizikových prvků v kořenovém systému je všeobecně vyšší než jejich koncentrace v nadzemní části. Obsahy většiny rizikových prvků v jednotlivých orgánech rostliny zpravidla klesají v posloupnosti kořeny, listy, stonky, zásobní orgány, semena (Sauerbeck et Lübben, 1991).

Kořenový systém je považován za účinnou bariérou vstupu rizikových prvků do nadzemní části. U nemobilních rizikových prvků (As, Pb, Cr) se v mnoha případech výrazně podílí na obsahu těchto prvků v rostlině mimokořenový příjem*.*

Z mnohých prací je dále známo, že nemobilní rizikové prvky, obsažené ve spadu na povrchu rostlin, většinou nepronikají přes kutikulu do rostlinného pletiva, takže obsahy těchto rizikových prvků jsou u omytých rostlin řádově až o polovinu nižší než u rostlin neomytých (Leukertová, 1998). Naproti tomu mimokořenový příjem mobilních prvků (Cd) může zvyšovat, v závislosti na podmínkách, významně jeho obsah v rostlinné hmotě.

Obsah rizikových prvků v rostlině je různý také v jednotlivých růstových fázích. Ze zkušeností získaných z pokusů prováděných ve VÚMOP vyplývá, že nejvyšší koncentrace rizikových prvků v rostlinné hmotě je u obilnin zhruba ve fázi 4-5 listu, v dalších růstových fázích koncentrace klesá a dochází k separaci rizikových prvků do jednotlivých orgánů rostlin.

Výrazné rozdíly v příjmu rizikových prvků byly pozorovány v rámci rostlinných druhů. Sauerbeck a Lübben, (1991) vypočetli transferové koeficienty (obsah prvku v rostlině/celk. obsahem v půdě) a seřadili vybrané zemědělské plodiny do skupin podle hodnoty transferových koeficientů jednotlivých rizikových prvků. Tento fakt poměrně komplikuje aplikaci výsledků výzkumu do legislativních předpisů (především limitní hodnoty).

* 1. *Perzistentní organické polutanty*

Perzistentní organické polutanty představují rozsáhlou skupinu chemických sloučenin organické povahy, které mohou působit toxicky na živé organizmy. Popsány byly případy zootoxického působení celé řady sloučenin, vyvolávajících příznaky akutní nebo chronické toxicity. Spektrum zjištěných poruch zdraví zvířat i lidí je rozsáhlejší, než v případě potenciálně rizikových prvků. POP jsou potenciálními kancerogeny, mutageny, teratogeny, dalšími projevy mohou být genotoxicita, poruchy krvetvorby, zvýšení hladiny cholesterolu v krvi nebo poruchy reprodukce následkem jejich dlouhodobé expozice.

Perzistentní organické polutanty (POP) se dostávají do životního prostředí cestou přirozenou (lesní požáry, vulkanická činnost, výsledný produkt metabolických procesů některých nižších organizmů) nebo lidskou činností, která je pro obsahy POP v prostředí dlouhodobě určující. Významné jsou především spalovací procesy v oblasti průmyslu, dopravy a energetiky, úniky z chemického průmyslu, ale i domácností do prostředí (odpadní vody, exhalace) nebo vznik nebezpečných vedlejších produktů (dioxinové znečištění) apod. Celá řada těchto látek se však vyrábí cíleně (zpomalovače hoření, součásti nátěrových hmot a pesticidy používané v zemědělství). Významný je rovněž vznik POP při stárnutí a rozkladu materiálů, jakými jsou nátěrové materiály, umělé hmoty či tzv. funkční textilie. Perzistentní organické polutanty jsou v současné době považovány za natolik významné, že je jim věnována značná pozornost z hlediska inventarizace jejich obsahů v prostředí. V České republice byla vypracována inventura POP v prostředí v rámci projektu implementace "Stockholmeské konvence“ (Holoubek et al., 2002), která se zaměřuje na nejzávažnější sloučeniny ze skupiny POP. Dopady zvýšených obsahů POP v prostředí jsou závažné, ať se jedná o prostředí průmyslové (tragické události po intoxikaci pracovníků PCDD/F v italském Sevesu a naší Spolaně Neratovice) nebo přírodní (případ dramatického úbytku floridských aligátorů vlivem působení estrogenních efektů následkem zvýšených obsahů POP ve vodách, atd.). V současné době se mimo jiné POP přičítá významná úloha na poklesu plodnosti mužů (ftaláty, PAU). Perzistentní organické polutanty setrvávají v prostředí různě dlouhou dobu, obecně se pro perzistenci udává časová periody dvou let. Mnohé z POP však mohou setrvat v půdním prostředí delší dobu, např. poločas rozpadu pro DDT se udává okolo 17-18 roků. Významnou roli mohou mít půdní vlastnosti (obsah organické hmoty, aktivita půdních mikroorganizmů, teplota, vlhkost apod..). POP se v prostředí mohou šířit na velké vzdálenosti dálkovými přenosy v imisích, zmonitorován byl rovněž jejich pohyb z „z místa na místo“ po zemském povrchu, kdy jsou vázány na pevné částice. POP byly detekovány daleko od míst jejich původu, např. i v oblastech polárních.

Perzistentní organické polutanty mohou vznikat za různých podmínek z mnoha typů materiálů, jsou alifatické a cyklické povahy, mají různorodé fyzikální a chemické vlastnosti i různou toxicitu v prostředí. Sledování a hodnocení se účelově zaměřuje na sloučeniny s významnou toxicitou a výskytem v prostředí. POP je možno dělit z mnoha hledisek, Stockholmská konvence rozděluje POP dle jejich původu na látky používané v zemědělství – organochlorové pesticidy (DDT a metabolity, Aldrin, Dieldrin, Eldrin, Heptachlor, Hexychlorbenzen, Chlordan, Lindan, Mirex, Toxaphen), vyráběné chemické látky a jejich směsi (polychlorované bifenyly – PCB, hexachlorbenzen – HCB) a na látky vznikající jako vedlejší produkty spalovacích a technologických procesů (polycyklické aromatické uhlovodíky – PAU, polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany – PCDD/F).

Pro potřeby sledování POP v zemědělských půdách byl na základě zahraničních zkušeností akceptován výčet zdravotně závažných sloučenin ze skupiny POP, uvedený v tzv. "holandském seznamu", uvedeném níže.

POP sledované v zemědělských půdách ČR

|  |
| --- |
| Sledované POPs |
| Monoaromatické uhlovodíky  benzen, toluen, xylen, ethylbenzen  Polyaromatické uhlovodíky  naftalen, anthracen, pyren, fluoranthen, phenanthren,chrysen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)anthracen,benzo(a)pyren, indeno(c,d)pyren, benzo(ghi)perylen  Chlorované uhlovodíky  PCB, HCB, α-HCH, β-HCH, γ-HCH  Pesticidy  DDT, DDD, DDE  Ostatní  styren, nepolární extrahovatelné látky (ropné znečištění) |

Tento výčet rizikových látek byl převzat do legislativy, a to již do vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb., konkrétní hodnoty však nebyly pro naše zemědělské půdy relevantní. Problémy se týkaly zejména obsahů jednotlivých sloučenin ze skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), kde jejich limitní koncentrace byly nižší, než jejich reálné pozaďové hodnoty v zemědělských půdách (v době návrhu limitních hodnot ještě nebyly známé), což vedlo k případům účelového zneužití vyhlášky. Některými subjekty, velmi dobře obeznámenými s problematikou, pak byly vyžadovány úlevy z poplatků za vyjmutí půdy ze ZPF, z důvodů „prokázané kontaminace“. Ve vyhlášce č. 153/2016 Sb., jsou již hodnoty korigovány a výčet sledovaných látek nebyl změněn s tím, že v případě PAU je uveden pouze limit pro sumu PAU, nikoliv již pro jednotlivé sloučeniny. Pouze u indikačních hodnot přímého ohrožení lidského zdraví je uveden limit i pro benzo(a)pyren, jako nejtoxičtější sloučeninu ze skupiny PAU.

Při hodnocení obsahů POP v prostředí je situace relativně odlišná od hodnocení rizikových prvků. V první řadě se nerozlišuje přirozené pozadí a antropogenní zátěž. Je to dáno faktem, že podíl přirozeného pozadí je považován za málo významný, ve srovnání s antropogenními vstupy, dále není v možnostech analytiky přirozené a antropogenní vstupy důsledněji rozlišit. Zajímavostí je, že např. dříve používané stanoveni nepolárních extrahovatelných látek (NEL), které bylo využíváno jako indikátor ropného znečištění, bylo nahrazeno stanovením obsahů uhlovodíků C10-C40, a to právě z důvodu, že v případě NEL docházelo k významnému zkreslení výsledků zvýšeným přirozeným pozadím za specifických podmínek (tlení listí v podzimním období apod.).

Dále se v případě POP pracuje převážně s jejich celkovými obsahy, některé práce se však zaměřují i na rozlišení tzv. biologicky přístupných obsahů. Hodnocení celkových obsahů je ovšem relativně komplikovanější, pokud hodnotíme obsahy celé skupiny POP, např. PAU, PCB, PCDD/F atd. Používají se následující přístupy:

Hodnocení koncentrace obsahu jednotlivých sloučenin. Tento přístup je základem, avšak ne ve všech případech jsou k dispozici srovnávací nebo limitní hodnoty pro každou sloučeninu, problém nastává při hodnocení celkového dopadu zátěže v rámci skupin POP.

Vyhodnocení sumárních obsahů, které se využívá při hodnocení zátěže jednotlivých skupin POP, např. BTEX (suma monocyklických aromátů benzenu, toluenu, etylbenzenu a xylenu), suma indikačních kongenerů PCB, v současné době nejčastěji sedmi kongenerů (28,52, 101, 118, 138, 153, 180), udávaná jako PCB7, suma PAU – polycyklických aromatických uhlovodíků, obsahujících zpravidla 13-16 sloučenin, suma polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F), zahrnující 16 nejtoxičtějších kongenerů. Srovnávací či limitní hodnoty pro sumární obsahy sloučenin bývají zpravidla k dispozici. Problematickým však může být bližší posouzení rizika, protože v rámci sumárních obsahů se sčítají koncentrace látek s vysokou i nižší toxicitou.

Vyhodnocení ekvivalentových faktorů toxicity je založeno na principu sumárních obsahů s tím, že je zohledněna toxicita jednotlivých sloučenin, která je založena na hodnocení jejich karcinogenních vlastností (metodika WHO). Jednotlivým látkám, s karcinogenním účinkem, je přiřazen toxický ekvivalent, jehož nejvyšší hodnota se rovná 1, méně toxické sloučeniny pak mají toxický faktor nižší o jeden až dva řády. Součtem násobků koncentrací, násobených uvedeným faktorem, je získána konečná hodnota, které je v případě PCDD/F nebo PCB známá jako mezinárodní faktor toxicity, značený jako I-TEQ nebo nověji TEQ (toxické ekvivalentové množství) dle aktualizovaného přepočtu WHO, sníženy byly hodnoty ekvivalentových faktorů pro méně toxické sloučeniny téměř o jeden řád. Ve skupině PCDD/F je např. nejtoxičtějším zástupcem 2,3,7,8 tetrachlordibenzo-para-dioxin. Obdobný postup je užíván také u polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), kde nejtoxičtějším zástupcem je benzo(a)pyren a dibenzo(ah)antracen, jehož koncentrace v prostředí jsou však výrazně nižší. Výsledná hodnota u PAU se zpravidla uvádí jako suma toxických ekvivalentových faktorů - TEF PAU.

Zvýšené obsahy POP v zemědělských půdách jsou nežádoucí, hodnocení převažujících rizik má ve srovnání s rizikovými prvky určité odlišnosti. Protože se jedná o komplikovanější organické molekuly, je jejich chování v půdním prostředí specifické jejich nízkou mobilitou a vysokou afinitou k půdní organické hmotě, obsah organického uhlíku ve formě Cox (udává obsah uhlíku v primární organické hmotě) je považován za určující. Přestup POP z půdy do rostlin se realizuje prostřednictvím:

* Ulpíváním částic kontaminované půdy na povrchu rostlin
* Záchytem sloučenin POP na povrchu rostlin (listy) při jejich vytěkání z půdy do ovzduší.
* Vstupem do rostlin transferovou cestou půda-rostlina přes kořeny rostlin.

V případě POP je považována mimokořenová cesta za převažující, vlastní transfer přes kořeny rostlin je omezený. Ve VÚMOP byl sledován vliv zvýšených obsahů polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v půdě na jejich obsah v rostlinách (Vácha et al., 2008; Vácha et al., 2010). Byly využity polní mikroparcelkové, nádobové a laboratorní extrakční pokusy s půdami kontaminovanými v reálných podmínkách (odběr kontaminované zeminy v terénu) a půdami s aplikací kalů ČOV s vysokými obsahy PAU. V extrakčních pokusech, kde byly použity identické zeminy, byl sledován vliv extrakčního činidla (voda, voda se sníženým pH přídavkem kyselin a roztok povrchově aktivních látek-smáčedel) na přestup PAU z půdy do roztoku. Bylo potvrzeno, že do půdního roztoku i do kořenů rostlin (svazků cévních) mohou přecházet jednodušší, dvoujaderné typy PAU, zatímco složitější sloučeniny byly pevněji vázány v půdním prostředí s vyšším obsahem půdní organické hmoty, avšak mohou se vázat na povrch kořenů rostlin (vazba na karoten a specifické organické sloučeniny). Volby vhodných plodin je proto na lokalitách se zvýšeným obsahem POP účinným opatřením. V případě aplikace povrchově aktivních látek do půdy byl zjištěn výrazný vzestup přechodu jednodušších i složitějších PAU z půdy do roztoku, což může mít reálný dopad na mobilitu POP v půdách oblastí fluvizemí, kam se dostává voda s potenciálně zvýšenými obsahy těchto látek (mycí prostředky), případně mohou být některé typy těchto látek využity v procesu remediací půd, zatížených PAU.

Zátěž zemědělských půd ČR POP byla ve VÚMOP poměrně podrobně monitorována

(Němeček et al., 1996; Podlešáková et al., 1998; Vácha et al., 2015). Bylo zjištěno, že na vstupech POP do půd se podílí zejména:

* imisní spady v oblastech zvýšeného výskytu průmyslu
* zátěže ze spalování tuhých paliv v intravilánech
* kontaminované vody v inundačních pásmech některých řek
* aplikace kalů ČOV a pesticidů na zemědělskou půdu

Poměrně vysoká plošná zátěž PAU byla zjištěna v severomoravském imisním regionu, zvýšené obsahy PAU v půdách překračují plošně hodnoty preventivních limitů, výjimečně byly zjištěny i hodnoty překračující indikační limity přímého ohrožení lidského zdraví. Zvýšená imisní zátěž se projevuje ve vyšších nadmořských výškách, překročení preventivních limitů bylo pravidelně zjišťováno nejenom v severně položených horských pásmech (Krušné hory, Krkonoše, Orlické hory), ale také např. na Šumavě. Přímá vazba zátěže půd zejména PAU, ale i PCDD/F na lokální topeniště (spalování fosilních paliv, ale pravděpodobně i zcela nevhodných materiálů), zátěž se pak kumuluje v půdách v bezprostřední blízkosti obcí, včetně obcí venkova (zde hraje výraznou roli i konfigurace terénu). Překračovány jsou preventivní limity POP, nálezy koncentrací přes indikační limity přímého ohrožení lidského zdraví jsou výjimečné. Vypouštění odpadních vod a dalších zdrojů znečištění do vodních toků významně ovlivňuje zátěže fluvizemí, zvýšené obsahy POP (PAU, BTEX, PCB, PCDD/F) byly analyzovány prakticky podél všech větších toků v ČR, pozitivní je však trend poklesu obsahu těchto látek v posledním desetiletí (překročení většinou pouze u preventivních limitů). Z pohledu vlastního zemědělství je nutné konstatovat stále zvýšenou zátěž půd DDT (nad úroveň preventivních limitů) a negativní dopad opakované aplikace kalů ČOV na zátěž půd PAU, ale i PCDD/F, tyto případy jsou však u nás výjimečné a těžko identifikovatelné, nicméně obdobná zjištění publikovali např. němečtí autoři (Markard, 1988).

* 1. *Přístupy k řešení limitních hodnot rizikových látek v půdě*

Většina vyspělých evropských i mimoevropských zemí preferuje v současné době složitější systém limitních hodnot, ve smyslu několikastupňových limitů (Vácha et Sáňka, 2009). Stále platí, že se dají vymezit tři základní úrovně limitů:

A – limity ve smyslu pozaďových hodnot „background values“, stanovených na základě přírodního pozadí rizikových látek a antropogenně difúzního pozadí.

B – limity nastavené na konkrétní riziko, kterým může být např. ochrana potravního řetězce před zvýšenými vstupy rizikových látek, ohrožení rostlin (fytotoxicita), ohrožení mikrobiální činnosti a následně transformačních procesů v půdě atd.

C – limity ve smyslu asanačních hodnot, často odvozených od rizika přímého ohrožení lidského zdraví.

První stupeň limitů lze přitom vztáhnout k následujícím funkcím:

* Indikuje zvýšenou antropogenní zátěž půdy, plní funkci především preventivní, na bázi principu obezřetnosti (uplatňován např. v USA, Kanadě, Německu, Dánsku, Rakousku)
* Vymezuje spodní hranici smysluplnosti ekotoxikologických, popřípadě humanotoxikologických kritérií
* Vymezuje spodní hranici cílových koncentrací asanačních (remediačních ) opatření.

Druhý stupeň limitních hodnot (B) je uplatňován tradičně především v evropských zemích (Německo, Švýcarsko) a vyvíjen je i v zemích mimoevropských (USA, Kanada). Problematické je pochopitelně přesnější „nastavení“ limitů na konkrétní plodiny, krmivářská kritéria, inhibice činnosti vybraných půdních mikroorganizmů atd. Stanovení nebezpečné koncentrace rizikových látek v biomase rostlin, vstupující do potravního řetězce patří stále k problematickým oblastem výzkumu, který již zasahuje spíše do oblasti zootoxickkologického a humanotoxikologického výzkumu. Kritéria obsahů rizikových látek v půdě mohou být již pouze „nastavena“ na úroveň hodnot, vycházejících z těchto výzkumů.

Třetí stupeň limitních hodnot plní velmi často důležitou roli při rozhodovacích procesech (ohrožení lidského zdraví, sanační práce), používány jsou v zemích evropských i mimoevropských (Nizozemí, Německo, USA, Kanada), ve smyslu vymezení úrovně kontaminace, která vyžaduje následné šetření prostřednictvím analýzy rizik.

Takto stanovená kritéria se mohou lišit nejenom v nastavení limitu pro konkrétní látky, ale také použitým scénářem, pro který byla vypracována. Scénáře definují způsoby šíření kontaminantů a doprovázející je procesy. Pouze výjimečně se týkají půd zemědělských ve smyslu ohrožení rostlinné produkce (Německo, Švýcarsko). Bývají vypracovány pro různé způsoby využití plochy (obytné, rekreační, průmyslové) a berou v úvahu možné způsoby ohrožení lidského zdraví (dermální, inhalační, perorální příjem apod.). Dopady na celý ekosystém jsou spíše uvažovány teoreticky, vymezení konkrétních hodnot je v tomto smyslu obtížné. Významnou složkou hodnocení kontaminantů na životní prostředí je ekotoxicita, ve smyslu jejich působení na půdní organizmy. Používají se následující přístupy:

* Výluhové testy, to znamená hodnocení půdního extraktu na konkrétní organizmy, základem tohoto hodnocení jsou testy v akvatických systémech. Tyto testy bývají nezřídka kritizovány z hlediska posouzení relevance pro terestrické prostředí.
* Testy v uměle vytvořených půdách po přidání půdních organizmů, zatěžovaných toxickými látkami (Vašíčková et al., 2013). Problematická může být opět interpretace výsledků, v relaci ke skutečně zatíženým půdám (doba potřebná, k vytvoření rovnováhy v umělém systému atd.)
* Hodnocení toxicity v půdách, zatížených v terénu.

Je pochopitelné, že kritéria se nemohou opírat vždy o exaktní výsledky výzkumu a jejich „nastavení“ je proto snahou o dosažitelný kompromis. Prozatím se v rámci kritérií nesetkáváme obecně s využitím testů toxicity, tento přístup se však začíná v současné době prosazovat především u kritérií, která se týkají regulace vstupů rizikových látek do půdy, kde je důležité podchycení rizika ekotoxicity, aniž by musel být znám původce tohoto působení. Proto mohou být tyto testy využity bez rozdílu na poli anorganických i organických polutantů, je však důležité, aby se opíraly o akreditované nebo normované metodiky.

S existencí preventivních limitů (úroveň limitů A) pro POPs se setkáváme v legislativě Německa a Švýcarska, kde je uplatňován identický princip limitních hodnot. SRN kromě toho uplatňuje limitní hodnoty POPs, ve vztahu k potenciální kontaminaci spodní vody. Tento přístup nebyl prozatím uplatněn v našich podmínkách, jeho zavedení v budoucnu je však pravděpodobné.

Ve Velké Británii se limitní hodnoty vztahují pouze na půdy zahrnuté do tzv. územního plánu (vypracován Komisi pro opětný rozvoj půd v minulosti kontaminovaných). Kritéria jsou vymezena ve dvou úrovních, tzv. prahových koncentrací a akčních koncentrací. Půdy s obsahy rizikových látek pod hodnotami prahových koncentrací nevyžadují z hlediska jejich využívání žádný nemediační zásah. Pokud se koncentrace některých kontaminantů nacházejí mezi limity prahové a akční koncentrace, je třeba zvážit potřebu sanace pro předpokládané využití půdy nebo změnu plánovaného využití půdy. V případě překročení akčních koncentrací u jednoho či více kontaminantů je třeba učinit kroky ve smyslu změny původního využití plochy.

Hodnoty pro RP a POPs jsou vypracovány pro dvě skupiny půd, lišící se jejich využitím, v případě POPs jsou to v první skupině domácí zahrady, pozemky, hřiště, ve druhé skupině pak krajina, budovy a pevné pokryvy.

Systém pro hodnocení půd (Framework for contaminated land, 1994) pak uvádí postup identifikace kontaminovaných půd a hodnocení rizik, které provádějí místní úřady. Byl vypracován obecně využitelný model CLEA (Contaminated Land Exposure Assessment) určující pravděpodobné riziko, vyplývající pro obyvatele při expozici kontaminantů z půdy.

Vychází se přitom z toho, že remediace půd kontaminovaných do té míry, že riziko pro zdraví lidí či životní prostředí je nepřijatelné, se provádí v případě, pokud jsou k dispozici vhodné a ekonomicky přijatelné způsoby sanací, se zřetelem na současné či budoucí využití plochy.

S poněkud jinak modifikovaným přístupem se setkáváme ve Francii. Zde byla tradičně věnována kontaminaci půd spíše menší pozornost. Nicméně princip, uplatňovaný francouzským Ministerstvem životního prostředí, je využit v rámci evropské politiky, konkrétně nové směrnice o ochraně půdy. Postup spočívá v následujícím:

* Identifikace kontaminovaných lokalit a vypracování registru kontaminovaných míst.
* Provedení risk assessmentu míst, vytipovaných z registru kontaminovaných míst.
* Vypracování nemediačního plánu kontaminovaných míst a provedení nemediačních postupů.
* Vypracování zprávy o efektivitě použitých remediačních postupů.

V legislativě USA jsou brány v úvahu i preventivní obsahy rizikových látek v půdě, pozornost se však pragmaticky zaměřuje na rizika, vyplývající z kontaminace půd (Superfund program) v urbánních a industriálních oblastech. Stanovené limitní hodnoty, včetně hodnoty pro POPs, se proto více vztahují k ochraně lidského zdraví (perorální a inhalační příjem), v jisté míře však také k vlivu na ostatní složky prostředí, konkrétně na podzemní vodu, kdy v rámci studie rizikových analýz (risk assessment), která se provádí po zjištění překročení stanovených limitů, je zjišťována hloubka kontaminace a pronikání kontaminace do spodní vody (styk kontaminované půdy s hladinou spodní vody). Koncentrace rizikových látek se dělí do třech kategorií:

* V rozmezí hodnoty pozaďové a ochranné (soil screening level).
* V rozmezi hodnoty ochranné a hodnoty odezvy (response level).
* Od hodnoty odezvy až k vysokým koncentracím.

Z hlediska interpretace hodnot se postupuje tak, že v rámci první oblasti není třeba provádět žádná opatření. V rámci druhé oblasti jsou k dispozici diferenciační hodnoty podle kvality stanoviště a podle aktuálního a předpokládaného způsobu jeho využití. Třetí oblast vymezuje aplikaci sanačních opatření.

V Kanadě se pozornost neomezuje pouze na půdy z urbánních a průmyslových oblastí, jako je tomu ve Velké Británii nebo USA, ale je brán zřetel i na půdy zemědělské. Limitovány jsou i vstupy rizikových látek do půd aplikací kalů ČOV. Nicméně vstup rizikových látek do potravního řetězce se v systému limitních hodnot neuplatňuje.

Již v roce 1989 byl v Kanadě zahájen Federální program remediace kontaminovaných půd (National contaminated sites Remediation Program – NCSRP), který spočívá na těchto odborných podkladech:

* Národní systém klasifikace kontaminovaných stanovišť, zahrnující inventarizační údaje o stanovištích. Ta jsou rozdělena na tři stupně rizikovosti (nízká, střední a vysoká).
* Kanadská kritéria environmentální kvality kontaminovaných půd, zahrnující limitní koncentrace kontaminantů k hodnocení stupně zatížení a nutnosti sanace půdy pro tři typy využití půd: zemědělské, sídlištní-včetně parků, komerční a průmyslové. Přitom kritéria je možné dělit na:
* Hodnotící (assessment), které slouží k identifikaci kontaminace stanoviště a potřeb další činnosti
* Remediační, ta poskytují podklad ke stanovení stanovištně specifických sanačních cílů. Opět se uplatňují principy ohrožení zdraví člověka, rizika pro životní prostředí. Potřeby dalších šetření nebo nemediačních postupů je dáno aktuálním nebo zamýšleným způsobem využití půdy.
  1. *Limitní obsahy rizikových prvků a perzistentních organických polutantů v zemědělských půdách v ČR*

V České republice máme k dispozici legislativu, která limituje obsah rizikových prvků a látek v zemědělských půdách již od roku 1994, vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb., uváděla maximálně přípustné obsahy rizikových prvků a perzistentních organických polutantů v zemědělských půdách. Tato vyhláška byla koncipována jako jednostupňový systém limitních hodnot, který udával obsahy rizikových prvků v extraktu 2M HNO3 a v extraktu lučavky královské (tzv. pseudototální obsahy). Obsahy POP byly uváděny jako celkové obsahy. Tato verze vyhlášky byla v platnosti až do roku 2015, přestože již v roce 2002 byl předložen první návrh její novelizace (Sáňka et al., 2002). Důvodů k novelizaci vyhlášky bylo několik. V první řadě již byla koncepce jednostupňových limitů v půdě překonaná, neboť členit půdu na dvě kategorie – vyhovující a nevyhovující na základě jedné hodnoty je z odborného pohledu nesprávné (z právního hlediska však zcela jednoznačné). V případě rizikových prvků byly jejich maximálně přípustné obsahy alespoň odvozeny od skutečné zátěže našich zemědělských půd (Podlešáková et al., 1994), v případě POP, kde reálné hodnoty v našich zemědělských půdách byly vyhodnoceny až později (Němeček et al., 1996), byly využity hodnoty zahraniční (Nizozemí), které našim půdám příliš neodpovídaly. V případech některých sloučenin (zejména jednotlivé typy PAU) byly jejich limitní hodnoty ve vyhlášce nižší, než skutečné pozaďové hodnoty v našich zemědělských půdách. To vedlo k případům účelového zneužívání vyhlášky při procesu vynětí půdy ze zemědělského půdního fondu (ZPF), kdy půda byla označena za „kontaminovanou“ a byly vznášeny nároky na finanční úlevu z poplatků za její vynětí ze ZPF. Nově navržená verze vyhlášky vycházela ze stále více se prosazující filozofie vícestupňových limitních hodnot, nejčastěji udávaných jako A, B a C, kde zpravidla limit A je úroveň pozaďových hodnot, limit B je úroveň definovaného rizika (např. přestup kontaminantů do rostlin) a limit C je úroveň remediačního (asanačního) limitu. Uvedený návrh novelizace vyhlášky zahrnoval první dva stupně, pojmenované jako preventivní limit a indikační limit. Preventivní limit byl odvozen od pozaďových hodnot rizikových prvků a POP v našich zemědělských půdách, indikační limit pak zohledňoval přestup rizikových prvků z půdy do zemědělských plodin, dodatečně pak byly zařazeny indikační limity pro přímé ohrožení lidského zdraví kontaminovanou půdou. Kompletní návrh novelizace vyhlášky, popsaný podrobně v práci Váchy et al., (2014) byl přijat do legislativního procesu a využit ve vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 153/2016 Sb.

Preventivní hodnoty prezentují tzv. pozaďové hodnoty rizikových prvků a POP v našich zemědělských půdách. Ty byly odvozeny statisticky a v případě rizikových prvků jsou dány jejich přirozenými obsahy v půdotvorných substrátech a připočtenou průměrnou rozptýlenou antropogenní zátěží (mokrou a suchou depozicí). V případě POP jsou dány de-facto pouze její průměrnou rozptýlenou antropogenní zátěží. Tento přístup je praktikován i v některých dalších státech EU, které pozaďové hodnoty odvozují v případě rizikových prvků nejenom od jejich přirozených obsahů, ale také průměrné antropogenní zátěže (SRN, Velká Británie, Francie). Princip stanovení tohoto typu pozaďových hodnot uvádí Hellmann, (2002). Některé země (Belgie, Nizozemí, Lucembursko) nepočítají s antropogenní zátěží a hodnoty pozadí odvozují pouze od přirozených obsahů rizikových prvků v půdotvorných substrátech. To má ovšem nevýhodu v tom, že prakticky všechny půdy jsou do jisté míry ovlivněny antropogenní zátěží z emisí a budou tak překračovat hodnoty pozadí. Zde záleží na způsobu využití pozaďových hodnot, pokud jsou využity pro stanovení hodnot limitních, bude docházet v tomto případě k velmi častému překračování limitů s určitými potenciálními dopady na využívání půdy a především negativním ohlasem veřejnosti.

Preventivní hodnoty rizikových prvků dle vyhlášky MŽP č. 153/2016 Sb.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Preventivní hodnota (mg/kg sušiny) | | | | | | | | | | | | |
| Kategorie půd | As | Be | Cd | Co | Cr | Cu | Hg |  | Ni | Pb | V | Zn |  |
| Normální půdy1) | 20 | 2.0 | 0.5 | 30 | 90 | 60 | 0,3 |  | 50 | 60 | 130 | 120 |  |
| Lehké půdy 2) | 15 | 1.5 | 0.4 | 20 | 55 | 45 | 0,3 |  | 45 | 55 | 120 | 105 |  |

1. Půdy zrnitostní kategorie písčito-hlinité, hlinité, jílovito-hlinité a jílovité
2. Půdy zrnitostní kategorie písčité a hlinito-písčité

Preventivní hodnoty rizikových látek jsou odvozeny jednoznačně od antropogenní zátěže, uvedeny jsou v následující tabulce.

Preventivní hodnoty rizikových látek dle vyhlášky MŽP č. 153/2016 Sb.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Preventivní hodnota (mg/kg sušiny) |
| Polycyklické aromatické uhlovodíky | |
| Σ PAU1) | 1.0 |
| Chlorované uhlovodíky | |
| Σ PCB 2) | 0,02 |
| Σ DDT 3) | 0,075 |
| HCB4) | 0,02 |
| HCH4) (Σ α+β+γ) | 0,01 |
| PCDDs/Fs4,5) | 1.0\* |
| Ropné znečištění | |
| Uhlovodíky C10 – C404) | 100 |

1)Σ PAHS – polycyclické aromatické uhlovodíky (anthracen, benzo(a)anthracen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylen, fenantren, fluoranten, chrysen, indeno(1,2,3-cd)pyren, naftalen, pyren)

2)Σ PCB kongenerů – 28+52+101+118+138+153+180

3)Σ DDT, DDE, DDD

4)HCB , HCH (Σ α+β+γ), PCDD/F a uhlovodíky C10-C40 se analyzují pouze při důvodném podezření z jejich výskytu (např. předchozí znečištění půdy z výroby)

5)Hodnota mezinárodního toxického ekvivalentu I-TEQ PCCD/F (ng/kg sušiny)

Z hlediska interpretace překročení preventivního limitu, stanoveného vyhláškou je postupováno v souladu se zákonem č. 41/2015 tak, že je zakázána aplikace kalů ČOV a sedimentů na zemědělskou půdu.

Indikační hodnoty byly stanoveny v případě rizikových prvků jako hodnoty indikující možné překročení kritické zátěže jejich obsahů v rostlinách (plodinách) z pohledu přestupu do potravního řetězce (zvýšená zátěž potravních řetězců) a omezení růstu rostlin (fytotoxické působení rizikových prvků v rostlinách omezující tvorbu výnosu zemědělských plodin). Hodnoty byly odvozeny z nádobových a terénních experimentů (Němeček et al., 2001) při použití vícerozměrných statistických metod, které hodnotily závislost mobility rizikových prvků na vybraných půdních vlastnostech a jejich přestup do několika testovacích rostlin (ředkvička, triticale, vybrané druhy travin, pícniny na orné půdě). Indikační limit je založen na porovnání celkových (výluh v lučavce královské) a mobilních (výluh v 1M NH4NO3) forem rizikových prvků v půdě. Jako cílové hodnoty byly využity kritické obsahy v rostlinách, stanovené krmivářskými a potravinářskými normami (ohrožení potravního řetězce) a kritické hodnoty fytotoxicity (omezení tvorby výnosu). Celková koncepce indikačních limitů je tak relativně složitá, protože je založena na porovnání dvou typů výluhů a v případě prvků s vysokou závislostí jejich mobility na pH (Cd, Ni, Cu) přistupuje navíc členění dle pH půdy. Vyhodnocení je tak složitější, než v případě bývalého znění vyhlášky č. 13/1994 Sb., rovněž interpretace není jednoznačná, protože překročení indikačního limitu znamená statisticky pravděpodobné překročení kritických obsahů v rostlinách (různé druhy rostlin přijímají rizikové prvky s různou intenzitou) a je třeba následně provést testování na konkrétních plodinách, které se na daném pozemku pěstují. Kromě toho přistupuje opatření omezující používání těch typů hnojiv, ve kterých je daný rizikový prvek obsažen ve vysokých koncentracích (např. fosforečná hnojiva s obsahem P2O5 5% a více na půdách s nadlimitním obsahem Cd). Hodnoty indikačních limitů ohrožení kvality plodin (ohrožení potravního řetězce) jsou uvedeny v tabulce, stejně jako hodnoty indikačních limitů ohrožení tvorby výnosů.

Jak bylo uvedeno výše, byly vypracovány rovněž indikační limity přímého ohrožení lidského zdraví a zvířat inhalačním, perorální a dermálním příjmem kontaminovaných částic půdy při pohybu na zatížených plochách (týká se především zemědělců při polních pracích a zvířat na pastvě). Limity se týkají vybraných perzistentních organických polutantů a významných zootoxicky působících rizikových prvků (As, Cd, Pb, Hg). V případě překročení těchto indikačních limitů musí být na pozemku provedena riziková analýza, respektive následná opatření (zatravnění pozemku, vyjmutí ze ZPF). Intenzita kontaminace je vysoká, nelze ji však vyloučit (zejména v případě POP) například v záplavových zónách po povodních. Hodnoty indikačních limitů přímého ohrožení lidského zdraví pro rizikové prvky jsou uvedeny v tabulkách.

Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv (mg/kg sušiny) dle vyhlášky MŽP č. 153/2016 Sb.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Prvek | Struktura | pH/CaCl2 | Indikační hodnota (mg/kg) | |
| lučavka | 1mol/L NH4NO3 |
| As | - | - | - | 1.0 |
| Cd |  | ≤ 6.5 | 1.5 | - |
| Běžné půdy | > 6.5 | 2.0 | 0.1 |
| Lehké půdy | > 6.5 | 2.0 | 0.04 |
| Ni |  | ≤ 6.5 | 150 | - |
|  |  | > 6.5 | 200 | - |
|  |  | - | - | 1.0 |
| Pb |  | - | 300 | 1.5 |
| Tl |  | - | 10 | 0.2 |
| Hg1) |  | - | 1.5 | - |

1)Celkový obsah

Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy (mg/kg sušiny) dle vyhlášky MŽP č. 153/2016 Sb.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Prvek | Struktura | pH/CaCl2 | Indikační hodnota (mg/kg ) | |
| Lučavka | 1mol/L NH4NO3 |
| Cu |  | <5 | 150 | - |
|  | 5 – 6.5 | 200 | - |
|  | > 6,5 | 300 | - |
|  | - | - | 1.0 |
| Ni |  |  |  |  |
|  | ≤ 6.5 | 150 | - |
|  | > 6,5 | 200 | - |
|  | - | - | 1.0 |
| Zn |  |  | 400 | - |
|  |  | - | 20 |

Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat (mg/kg sušiny) dle vyhlášky MŽP č. 153/2016 Sb.

|  |  |
| --- | --- |
| Prvek | Indikační hodnota (mg/kg) |
| As | 40 |
| Cd | 20 |
| Hg1) | 20 |
| Pb | 400 |

1)Celkový obsah

Indikační hodnoty rizikových látek, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat (mg/kg sušiny) dle vyhlášky MŽP č. 153/2016 Sb.

|  |  |
| --- | --- |
| Sloučenina | Indikační limit (mg/kg) |
| Σ PAU1) | 30 |
| Benzo(a)pyren | 0.5 |
| Σ PCB2) | 1.5 |
| Σ DDT3) | 8.0 |
| HCB | 1 |
| HCH (Σ α+β+γ) | 1 |
| PCDDs/Fs4) | 1005) |

1)Σ PAHS – polycyclické aromatické uhlovodíky (anthracen, benzo(a)anthracen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylen, fenantren, fluoranten, chrysen, indeno(1,2,3-cd)pyren, naftalen, pyren)

2)Σ PCB kongenerů – 28+52+101+118+138+153+180

3)Σ DDT, DDE, DDD

4)Hodnota mezinárodního toxického ekvivalentu I-TEQ PCCD/F (ng/kg sušiny)

5)(ng/kg sušiny)

Použitá literatura:

Aoyama M., Nagumo T. (1997): Comparison of the effects of Cu, Pb and As on plant residue decomposition, microbial biomass and soil respiration. Soil Sci. Pl. Nutr. , 43, 1997 (3): 613-622.

Azoury S., Tronczynski J., Chiffoleau J.F., Cossa D., Nakhle K., Schmidt S., Khalaf G. (2013): Historical Records of Mercury, Lead and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Depositions in a Dated Sediment Core from the Eastern Mediterranean. Environmental Science and Technology, 47 (13): 7101-7109.

Beneš S., Pabiánová J. (1987): Přirozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. Praha, 1987, 205 s.

Cibulka J. et al. (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia Praha, 1991, 427 s.

Coughtrey P. J., Thorne M. C. (1983): Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. A.A. Balkema, Rotterdam, 1983, In Beneš, S., Pabiánová, J. 1987: Přirozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. Praha, 1987, 205 s.

Csillag J., Lukács A., Bujtás K., Németh T. (1999): Mobilization of trace metals in acid treated contaminated soils. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 772-773.

Dar G. H. (1997): Impact of lead and sewage sludge on soil microbial biomass and carbon and nitrogen mineralization. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1997, 58: 234-240.

Demin V. V., Zavarzina A. G., Orlov D. S. (1999): Humic acids as natural ligands, their acid-base properties and interactions with trace metals. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, p. 384-385.

Donisa C., Steinnes E., Mocanu R., Rusu C. (1999): Organo-metallic complexes with major and minor elements in some andic soils from the nord-western Carpathians (Romania). 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 386-387.

Dufey J. E., Genon J. G., Rufyikiri G., Delvaux B. (1999): Cation exchange properties of rooots: Experimental and modelling. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 164-165

Dušek L. (1995): The effect of cadmium on the activity of nitrifying populations in two different grassland soils. Plant and Soil, 1995, 177: 43-53.

Facchinelli A., Gallini L., Ajmone Marsan F., Hursthouse A. (1999): Downward migration in soils of heavy metals and its control by soil properties. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, p. 782-783.

Filip Z. et al. (1994): Methods of soil analysis for research project Development and evaluation of biological mathods for the charakterization of undisturbed or anthropogenic polluted soils. Langen 1994. 48 p.

Gavi F., Basta N. T., Raun W. R. (1997): Wheat grain cadmium as affected by long-term fertilization and soil acidity. Journal Enviromental Quality, 1997 (26), p. 265-271.

Goldberg S., Forster, H. S. (1997): Factors affecting molybdenum adsorption by soils and minerals. Soil Science, February 1998, 163 (2): 109-114.

Grau G., Riou C., Lauquet G., Dia A., Jafrezic, A., Molenat J. (1999): Transport of trace metals: Linking the role of colloids, redox conditions and hydrology. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, p. 140-141.

Guedron S., Amouroux D., Sabatier P., Desplanquee C., Develle A.L., Barre J., Feng C.Y., Guiter F., Amaud F., Reyss J.L., Charlet L. (2016): A hundred year record of industrial and urban development in French Alps combining Hg accumulation rates and isotope composition in sediments archives from Lake Luitel. Chemical Geology, 431: 10-19.

Guo Y., George e., Marschner H. (1996): Contribution of an arbuscular mycorrhizal fungus to the uptake of cadmium and nickel in bean and maize plants. Plant and soil , 1996, 184: 195-205.

Hall J., Sarin Ch., Cresser M., Cotter-Howells J. (1999): Correlation of free metal ion activities with toxicity response. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, p. 1122-1123.

Hattori H. (1996): Differences in the Influence of Cadmium on the Decomposition of Various Types of Organic Materials in Soil. Soil Science Plant Nutrition, 1996, 42 (4): 737-743.

Hellmann H. (2002): Definitions of background-concentrations-An overview. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, *29*: 391-398.

Helal H. M., Issa G. I. (1999): Uptake of Zn and Cu by mycorrhizal Leucaena leucocephala from heavy metal polluted soil under greenhouse and field conditions of the Nahda region of Egypt. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 184-185.

Holoubek I., Adamec V., Bartoš M., Černá M., Čupr P., Bláha K, Bláha L., Demnerová K., Drápal J., Hajšlová J., Holoubková I., Jech L., Klánová J., Kohoutek J., Kužílek V., Machálek P., Matějů V., Matoušek J., Matoušek M., Mejstřík V., Novák J., Ocelka T., Pekárek V., Petira O., Punčochář M., Rieder M., Ruprich J., Sáňka M., Vácha R., Zbíral J. (2002): Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Project GF/CEH/01/003: Enabling Activities to Facilitate Early Action on the Implemetation of the Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Czech Republic. 745 p.

Hornburg V., Brümmer G. W. (1990): Schwermetall-Verfügbarkeit in Böden und Gehalte im Weizenkorn und in anderen Pflanzen. In Podlešáková, E. et al. 2000: Limity kontaminace a ochrany potravního řetězce. Realizační výstup za Projekt výzkumu a vývoje MZe ČR a NAZV, program 09: Hodnocení, uchování a zvýšení produkčního potenciálu a základních ekologických funkcí, úkol „Zatížení půd rizikovými látkami ve vztahu k zajištění polyfunkčnosti půdy, 32 stran.

Jones C. A., Inskeep W. P., Neuman D. R. (1997): Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. Journal Enviromental Quality, 1997 (26): 433-439.

Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Dumat C., Benedetti M., Chevallier P., Brown G. E., Calas G. (1999): Zinc spetiation in a smelter-impacted soil by combination of exafs data and chemical extractions. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 1090-1091.

Jurinak J. J., Tanji K. K. (1993): Geochemical factors affecting trace element mobility. Journal of Irrigation and Drainage Engeneering, 119: 848-867.

Kabata Pendias A., Pendias H. (1984): Trace elements in soils and plants, CKC Press, USA.

Kanazawa S., Mori K. (1996): Isolation of cadmium-resistant bacteria and their resistance mechanisms. Soil Science Plant Nutrition, 1996, 42 (4): 731-736.

Kelly J. J., Tate R. L. (1998): Use of BIOLOG for the analysis of microbial communities from zinc-contaminated soils. Journal Environ. Qual., 1998, 27: 600-608.

Kozák, J., Jehlička, J. (1991): Selektivní adsorpce Pb a Cd vybranými půdami. Sborník VŠZ Praha, řada A, 1991, 53: 129-138.

Krishnamurti G. S. R., Cieslinski G., Huang P. M., Van Rees K. C. J. (1997): Kinetics of cadmium release from soil as influenced by organic acids: Implication in cadmium availability. Journal Enviromental Quality, 1997 (26): 271-277.

Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N. (1998): Trace metal spetiation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. Journal Environ. Qual., 1998, 27: 584-590.

Leukertová J. (1998): Použití ovoce, trávy a zeminy ze silničních pozemků. Realizační výstup státního projektu č. S 401/120/603 „Výzkum vlivu provozu na pozemky dálnic a silnic z hlediska životního prostředí“, listopad 1998, 27 s.

Lorenz S. E., Hamon R. E., Holm P. E., Dominguez H. C., Sequeira E. M., Christensen T. H., McGrath S. P. (1997): Cadmium and zinc in plants and soil solutions from contaminated soils. Plant and Soil, 1997, 189: 21-31.

Madrid L., Díaz-Barrientos E. (1999): Effect of organic wastes on soil metals: Simulation by using homogenous soil columns. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, p. 390-391.

Markard C. (1988): Organic contaminants in sewage sludge-do they constitute a danger for the food chain? Korrespondenz Abwasser, 35: 449-452.

Martinez-Sanchez MaJ., Pérez-Sirvent C., Vidal J., Marin P. (1999): Effect of salinity on the heavy metals mobility in calcaric fluvisols. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 792-793.

Mazur Z, Matur T. (2016): The influence of long-term fertilization by slurry, manure and NPK on the soil content of trace elements. Journal of Elementology, 21: 131-139.

Melcer H., Monteith H., Nutt S.G. (1988): Variability of toxic trace contaminants in municipal sewage treatments plants. Water Science and Technology, 20: 275-284.

Morin G., Juillot F., Ildefonse P., Dumat C., Benedetti M., Chevallier P., Brown J., Gordon E., Calas G. (1999): Chemical forms of lead in a soil developed on A-Pb-mineralized sandstone (Ardéche, France). 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 1094-1095.

Němeček J., Podlešáková E., Pastuszková M. (1996): Návrh limitů kontaminace půd perzistentními organickými xenobiotickými látkami pro ČR. Rostlinná výroba, 42 (2): 49-53.

Němeček J., Podlešáková E., Macurová H. (1998): Indikace zátěží půd rizikovými prvky pomocí mikrobiologických a biochemických metod. Rostlinná výroba*,* 44 (9): 409-417.

Němeček J., Smolíková L., Kutílek M. (1990): Pedologie a paleopedologie, Academia Praha, 1990, 546 stran.

Němeček J., Podlešáková E., Pastuszková M. (1996): Návrh limitů kontaminace půd perzistentními organickými xenobiotickými látkami pro ČR. Rostlinná výroba, 42 (2): 49-53.

**Němeček J.**, Podlešáková E., Vácha R. (2001): Prediction of the transfer of trace elements from soils into plants, Rostlinná výroba, 47 (10): 425-432.

Němeček J., Vácha R., Podlešáková E. (2010): Hodnocení kontaminace půd v ČR. VÚMOP, v.v.i., Praha, 148 s. ISBN 978-80-86561-02-4

Peijnenburg W. J. G. M. (1998): Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. In Podlešáková, E. et al. 2000: Limity kontaminace a ochrany potravního řetězce. Realizační výstup za Projekt výzkumu a vývoje MZe ČR a NAZV, program 09: Hodnocení, uchování a zvýšení produkčního potenciálu a základních ekologických funkcí, úkol „Zatížení půd rizikovými látkami ve vztahu k zajištění polyfunkčnosti půdy, 32 stran.

Podlešáková E., Němeček J., Hálová G. (1994): Pozaďové hodnoty obsahu potenciálně rizikových prvků v půdách ČR (celkové obsahy). Rostlinná výroba, 40 (12): 1095-1105.

Podlešáková E. et al. (1997): Průvodní zpráva k souboru map pozaďových hodnot v půdách ČR a zranitelnosti půd vzhledem k mobilitě stopových prvků. Úkol "Zatížení půd rizikovými látkami ve vztahu k zajištění polyfunkčnosti půdy" Projektu výzkumu a vývoje MZe ČR a NAZV, program 09, prosinec 1997, 4 str., 6 tab., souhrnná informace, soubor map.

Podlešáková E., Němeček J., Vácha R., Pastuszková M. (1998): Contamination of soils with persistent organic xenobiotic substances in the Czech Republic. Toxicological and Environmental Chemistry, 66: 91-103.

Podlešáková E., Němeček J., Vácha R. (2001): Mobility and bioavailability of trace elements in soils. In: Ed. by Iskandar, I. K., Kirkham, M. B. Trace Elements in Soil: Bioavailability, Flux, and Transfer. Boca Raton, London, NY, Washington, DC, USA: CRC Press LLC., 2001, s. 21 – 42. ISBN 1-56670-507-X.

Rieuwerts J. S., Thornton I., Farago M. E., Ashmore M. R. (1999): Predicting concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in the soluble and exchangeable phases of soils. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 812-813.

Righi D., Dinel H., Schulten H.-R., Schnitzer M. (1995): Characterization of clay -organic - matter complexes resistant to oxidation by peroxide. European Journal of Soil Science, September 1995, 46, p. 423-429.

Rimmer D. L., Menzies N. W., Reichman S. (1999): Bioavaibility of Zn, Cu and Mn in contaminated soils and spetiation in soil solution. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 146-147.

Römkens P., Salomons W., Knoop J. (1992): Trace metals in the enviroment: behavior, enviromental changes and modeling, 1992, the Netherlands, 90 p.

Sauerbeck D., Lübben S. (1991): Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991, 416 s.

Sauvé S. (1999): Spetiation and complexation of cadmium in soil solutions. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, p. 1098-1099.

Sáňka M., Němeček J., Podlešáková E., Vácha R., Beneš S. (2002): Vypracování limitních hodnot koncentrací rizikových prvků a perzistentních organických polutantů v půdě a jejich příjmu rostlinami z pohledu kvalitativní a kvantitativní ochrany rostlinné produkce. Zpráva pro Ministerstvo životního prostředí, Praha.

Schulthess C. P., Huang C. P. (1990): Adsorption by heavy metals by silicon and aluminium oxide surfaces on clay minerals. Soil Science, 1990 (3), p. 679-688.

Singer P. C. (1977): Influence of dissovled organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systém. In: Suffet, I. H. (ed): Fate of pollutants in the air and watter enviroment, Part I. Wiley, N. Y., 155-182.

Shijian Ch., Suming C., Aitong H. (1995): Effects of organic type on fractionation and availability of copper in contaminated soil. Contaminated soils 3th International conference on the biogeochemistry of trace elements, Paris, 15-19th May, 1995.

Shuman L. M. (1999): Organic waste amandments effect on zinc fractions of two soils. Journal Environ. Qual. 28, 1999, p. 1142-1147.

Šebánek J., Gréc L., Javor A., Švihra J. (1983): Fyziologie rostlin, Státní zemědělské nakladatelství, Praha, 1983, 558 s.

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51, p. 844-851.

Tlustoš P., Balík J., Szaková J., Pavlíková D., Hanc A. (1999): The effect of different nitrogen forms on the accumulation of Cd in plants. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 190-191.

Thöming J., Calmano W. (1995): Remediation of heavy metal contaminated soils by acid leaching and electrolytic metal separation. Contaminared soils 95. Proceeding of the Fifth International FZK/TNO Conference on contaminared soil, 30th October – 3th November 1995, Maastricht, the Netherlands.

Turpault M.-P., Bonnaud P., Fichter J., Ranger J., Dambrine E. (1996): Distribution of cation exchange capacity between organic matter and minerals fractions in acid forest soils ( Vosges mountains, France). European Journal of Soil Science, December 1996, 47, p. 545-556.

Vácha R., Čechmánková J., Havelková M., Horváthová V., Skála J. (2008): Přestup polycyklických aromatických uhlovodíků z půdy do vybraných rostlin. Chemické listy, 11: 1003 – 1010.

Vácha R, Sáňka M. (2009): Podklady pro kvalitativní ochranu půdy a vypracování návrhu vyhlášky o stanovení preventivních a indikačních hodnot rizikových látek v půdě. Studie pro MŽP ČR, 38 s.

Vácha R., Čechmánková J., Skála J. (2010): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and selected plants. Plant, Soil and Environment, 56(9): 434-443

Vácha R., Sáňka M., Hauptman I., Zimová M., Čechmánková J. (2014): Assessment of limit values of risk elements and persistent organic pollutants in soil for Czech legislation. Plant, Soil and Environment, 60(5): 191-197.

Vácha R., Skála J., Čechmánková J., Horváthová V., Hladík J. (2015): Toxic elements and persistent organic pollutants derived from industrial emissions in agricultural soils of the Northern Czech Republic. Journal of Soils and Sediments, 15: 1813-1824.

Vašíčková J., Kalábová T., Komprdová K., Priessnitz J., Dymák M., Lána J., Škulvocá L., Šindelářová L., Sáňka M., Čupr P., Vácha R., Hofman J. (2013): Comparison to approaches toward ecotoxicity evaluation for the application of dredged seiments on soil. Journal of Soils and Sediments, 13(5): 906-915.

Wang M. C., Huang C. C. (1999): Characteristics of compost-derived humic substances and their reactions with Pb, Cu, Cd and Zn. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 380-381.

Wolterbeek H. T. (1987): Cation exhange in isolated xylem cell walls of tomato. In Cibulka, J. et al. 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia Praha, 1991, 427 stran.

Yadav R.K., Minhas P.S., Lal K., Chaturvedi R.K., Yadav G., Verma T.P. (2015): Accumulation of Metals in Soils, Groundwater and Edible Parts of Crops Grown Under Long-Term Irrigation with Sewage Mixed Industrial Effluents. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 95 (2): 200-206.

Yossef R. A., Hayashi H., Chino M., Goto S. (1999): Impact of nickel on the distribution of Cu and Zn across the rhizosphere of wheat. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 11.-15. July, Vienna, Austria, Proceedings of extended abstracts, 192-193.

Zeien H., Brümme, G. W. (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbildungformen in Böden. Mitt. Dtsch. Bodenk. Gesell., 59, 1989 (1): 505-510.

**Zpracoval**: doc. Ing. Radim Vácha, Ph.D., Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v.v.i., vacha.radim@vumop.cz