

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Zemědělská fakulta

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

prof. Ing. Pavel Kalač, CSc.

doc. Ing. Jan Tříška, CSc.

prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc.

Ing. Eva Jírovcová, Ph.D.

2010

Recenzent: doc. Ing. Jiří Burkhard, CSc.

Ústav chemie ochrany prostředí

Fakulta technologie ochrany prostředí

VŠCHT v Praze

Obsah

SEZNAM ZKRATEK	7
1. ÚVOD (P. Kalač).....	9
2. ZÁKLADY EKOTOXIKOLOGIE (J. Tříška).....	10
2.1 Fyzikálně-chemické charakteristiky chování chemických látek v ekosystémech	10
2.2 Koloidní systémy.....	14
2.3 Základní pojmy humánní toxikologie a ekotoxikologie	17
2.4 Biologické interakce s chemickými látkami	25
2.5 Testy toxicity	30
3. KONTAMINANTY A POLUTANTY (J. Tříška).....	34
3.1 Anorganické kontaminanty a polutanty	35
3.1.1 Ekotoxikologie rizikových kationtů.....	36
3.1.2 Ekotoxikologie rizikových aniontů.....	44
3.1.3 Asbest.....	45
3.1.4 Radioaktivní látky	46
3.2 Organické kontaminanty	48
3.2.1 Halogenované sloučeniny	49
3.2.1.1 Chlorované sloučeniny.....	49
3.2.1.2 Fluorované a bromované sloučeniny.....	57
3.2.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky	58
3.2.3 Ftaláty.....	62
3.2.4 Nově se objevující kontaminanty.....	62
3.2.5 Ropné produkty	64
3.3 Stockholmská úmluva	65
Literatura k dalšímu studiu.....	66
4. ATMOSFÉRA (E. Jírovcová).....	68
4.1 Základní charakteristika	68
4.2 Vznik, složení atmosféry a chemické reakce základních složek.....	70
4.2.1 Chemické a fotochemické reakce v atmosféře.....	72
4.2.1.1 Fotochemické reakce.....	73
4.2.1.2 Acidobazické reakce	75
4.2.1.3 Reakce atmosférického kyslíku.....	75
4.2.1.4 Atmosférická voda	76
4.3 Polutanty atmosféry a jejich chemické přeměny.....	77
4.3.1 Anorganické plyny a kyselá deště.....	79
4.3.2 Organické plyny	82
4.3.3 Smog.....	84
4.3.4 Neviditelný prach	86
4.4 Opatření pro snížení emisí.....	86

4.4.1 Rozptyl škodlivin a samočisticí schopnosti ovzduší.....	87
4.4.2 Technická opatření pro snížení emisí.....	88
4.5 Ohrožení globální atmosféry.....	90
4.5.1 Narušování ozónové vrstvy.....	91
4.5.2 Skleníkový efekt a globální oteplování.....	94
4.5.2.1 Příčiny teplotních změn na Zemi.....	94
4.5.2.2 Teplotní stabilizace Země.....	95
4.5.2.3 Historický vývoj koncentrace oxidu uhličitého.....	97
4.5.2.4 Fyzikální podstata skleníkového efektu v atmosféře.....	98
4.5.2.5 Důsledky skleníkového efektu pro rovnováhu klimatického systému Země.....	99
Literatura k dalšímu studiu.....	102
5. HYDROSFÉRA (P. Kalač).....	103
5.1 Charakteristiky vody.....	104
5.1.1 Základy hydrochemie.....	104
5.1.2 Základy mikrobiologie vod.....	107
5.1.2.1 Mikrobiální přeměny uhlíku.....	108
5.1.2.2 Mikrobiální přeměny dusíku.....	109
5.1.2.3 Mikrobiální přeměny síry.....	110
5.1.2.4 Mikrobiální přeměny fosforu.....	111
5.1.2.5 Redox potenciál.....	111
5.2 Povrchové vody.....	112
5.2.1 Moře a oceány.....	112
5.2.2 Vodní nádrže a mokřady.....	114
5.2.3 Vodní toky.....	116
5.3 Znečišťující látky ve vodách.....	117
5.4 Vodárenské úpravy pitné vody.....	122
5.5 Čistění odpadních vod.....	127
Literatura k dalšímu studiu.....	132
6. PEDOSFÉRA (L. Kolář).....	134
6.1 Základní pojmy.....	134
6.1.1 Charakteristika a definice půdy.....	134
6.1.2 Úrodnost půdy, konzervativní a dynamické prvky půdní úrodnosti.....	135
6.1.3 Půdní fond a ochrana půdy.....	135
6.2 Znečištění (kontaminace) půd.....	139
6.2.1 Kontaminace z atmosféry.....	141
6.2.2 Kontaminace z hnojiv.....	143
6.2.3 Kontaminace ze závlahových vod.....	145
6.2.4 Kontaminace z provozu zemědělské techniky.....	145
6.2.5 Kontaminace z aplikace průmyslových a komunálních odpadů při hnojení.....	146
6.2.6 Kontaminace z agrochemikálií a prostředků pro chemickou ochranu rostlin.....	146

6.2.7 Nativní kontaminanty v půdách	147
6.2.8 Neharmonický poměr živin v půdě – možný zdroj kontaminace produkce.....	147
6.3 Dekontaminace půdy.....	148
6.3.1 Tepelné způsoby.....	149
6.3.2 Extrakční a frakční postupy.....	150
6.3.3 Biologické postupy.....	150
6.3.4 Solidifikační (stabilizační) technologie.....	151
6.3.5 Nové dekontaminační technologie	151
6.4 Samočištění půdy	152
6.4.1 Rozdílná funkce primární půdní organické hmoty a humusu při samočištění půdy, kontaminaci a dekontaminaci půd.....	153
Literatura k dalšímu studiu.....	153
7. BIOGEOCHEMICKÉ CYKLY (P. Kalač)	155
7.1 Globální cyklus vody	155
7.2 Globální cyklus uhlíku	156
7.3 Globální cyklus kyslíku.....	157
7.4 Globální cyklus dusíku.....	158
7.5 Globální cyklus fosforu	159
7.6 Globální cyklus síry	160
7.7 Globální cyklus chloru	162
8. DOPLŇUJÍCÍ A POMOCNÉ ÚDAJE (P. Kalač).....	163
8.1 Anglicko-český terminologický slovníček.....	163
8.2 Doplnkové a pomocné tabulky.....	169
ZÁKLADNÍ CITOVANÁ LITERATURA	171

SEZNAM ZKRATEK

		Obsah pojmu viz strana
(aq)	vodný, rozpuštěný ve vodě (aqueous)	
(g)	plynný (gaseous)	
(s)	pevný (solid)	
ADI	acceptable daily intake (přijatelný denní příjem)	21
APEO	alkylfenolpolyehoxyláty	121
AWI	acceptable weekly intake (přijatelný týdenní příjem)	21
BOD	biological oxygen demand – viz BSK	119
BSK	biochemická spotřeba kyslíku	119
CFCs	chlorfluorované uhlovodíky (chlorofluorocarbons)	92
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav	
ČOV	čistírna odpadních vod	128
ČPP	čistá primární produkce	113
DDD	di- <i>p</i> -chlodifenyldichlorethan	52
DDE	di- <i>p</i> -chlordifenyldichloethen	52
DDT	di- <i>p</i> -chlordifenyiltrichlorethan	51
DU	Dobsonova jednotka (Dobson unit) obsahu ozónu	91
ED	účinná dávka (effective dose)	20
EPA	Environmental Protection Agency (v USA i několika dalších anglicky mluvících zemích, odpovídá ministerstvu životního prostředí)	
FET	faktor ekvivalentní toxicity	23
HCB	hexachlorbenzen	52
HCFCs	neúplně chlorfluorované uhlovodíky	92
HCH	hexachlorcyklohexan	52
CHSK	chemická spotřeba kyslíku	119
IR záření	infračervené záření (infrared radiation)	
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry (Mezinárodní společnost pro čistou a užitou chemii)	
JE	jaderná elektrárna	
K _D	adsorpční konstanta	12
K _{OW}	rozdělovací koeficient oktanol-voda	13
LD	letální dávka (lethal dose)	20
MLR	maximální limit reziduí	22
MTBE	methyl-terc. butylether	65
MZd	ministerstvo zdravotnictví ČR	
NOAEL (resp. NOEL)	dávka, která nevyvolá nepříznivou odezvu testovaného organismu (no-observed effect level)	20
PACs	polycyklické aromatické sloučeniny (polycyclic aromatic compounds)	58
PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky (polycyclic aromatic hydrocarbons)	58
PAN	peroxyacetylnitrát	85
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky	58
PBDEs	polybromované difenylethery	57
PBN	peroxybenzoylnitrát	85

PCAs	polychlorované n-alkany	51
PCBs	polychlorované bifenyly	53
PCDDs	polychlorované dibenzo- <i>p</i> -dioxiny	55
PCDFs	polychlorované dibenzofurany	55
PCNs	polychlorované naftaleny	52
PCP	pentachlorfenol	52
PCTs	polychlorované terfenyly	53
PEC	odhadovaná koncentrace látky v prostředí (predicted environmental concentration)	24
PFBS	perfluorobutansulfonová kyselina	57
PFCs	perfluorované sloučeniny	57
PFOA	perfluoroktanová kyselina	57
PFOS	perfluoroktansulfonová kyselina	57
PM	particulate matter – jemné částice prachu	86
PNEC	odhadovaná koncentrace, která nevyvolá nežádoucí účinek (predicted no-effect concentration)	20
POM	polycyklická organická hmota (polycyclic organic matter)	58
POPs	persistentní organické polutanty	48
RP	redox potenciál	111
TDI	viz ADI (tolerable daily intake)	21
THMs	trihalogenmethany	50
TK	těžké kovy	35
TKO	tuhé komunální odpady	
TZL	tuhé znečišťující látky	
ÚKZÚZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	
UV záření	ultrafialové záření (ultraviolet radiation)	
VOC	těkavé organické látky (volatile organic compounds)	
WHO	World Health Organisation (SZO - Světová zdravotnická organizace)	
ŽP	životní prostředí	

1. ÚVOD

Pro výuku předmětů „Chemie životního prostředí“ na zemědělské a pedagogické fakultě JU a „Monitorovací analytika“ na přírodovědecké fakultě JU jsme dosud doporučovali skriptum „Chemie životního prostředí“ autorů P. Kalače a J. Třísky z roku 1998. Četné údaje tohoto vydání vývoj překonal, proto jsme se rozhodli vydat skriptum s aktualizovanými informacemi.

Stejně jako v prvním vydání, chápeme **chemii životního prostředí** (nebo také z angličtiny převzatý název environmentální chemie) jako *disciplinu zabývající se zdroji, reakcemi, pohybem, účinky a osudem chemických sloučenin v jednotlivých složkách přírodního prostředí – ovzduší, vodě a půdě – a působením lidských činností na tyto součásti prostředí*. Jedná se tedy převážně o součást aplikované chemie, která se prolíná s dalšími disciplinami – biologií, biochemií, toxikologií, geologií, pedologií, meteorologií aj. Z toho je zřejmé, že chemie životního prostředí je syntetickou disciplinou, jejíž výuka navazuje na řadu předmětů teoretického základu. Při určení koncepce skriptu jsme vycházeli především z osvědčených učebnic environmentální chemie Stanley E. Manahana.

Po roce 1995 bylo formulováno pojetí tzv. *zelené chemie* (green chemistry) jako chemické vědy a technologie, které minimalizují spotřebu surovin a energií, produkují minimální možné množství odpadů a jsou bezpečné. Zelená chemie se proto stala součástí chemie životního prostředí, a to především ve smyslu prevence znečišťování prostředí rizikovými látkami.

Souběžně s chemií životního prostředí se rozvíjí **chemická analýza kontaminantů a polutantů**, která se zabývá stanovením ekotoxikologicky významných a biologicky aktivních sloučenin ve složkách prostředí.

Některé obrázky a grafy převzaté z anglicky psaných textů jsme ponechali v originálu. Jsme přesvědčeni, že pomohou při osvojení anglické terminologie této discipliny. Ze stejného důvodu zařazujeme do textu anglické verze použitých termínů a jako samostatnou část anglicko-český slovníček základních odborných výrazů. V této souvislosti připomínáme, že převzaté obrázky a grafy jsou určeny pouze pro studijní účely a nesmějí být použity k účelům komerčním, dále šířeny apod.

Na závěr jednotlivých kapitol uvádíme literaturu doporučenou k dalšímu studiu, a to jen takovou, která je dostupná na JU. To se týká jak knih, tak článků z časopisů dostupných v Akademické knihovně JU buď v tištěné formě, nebo ve fulltextových databázích.

Děkujeme všem, kteří nám při přípravě rukopisu a při vydání pomohli, zejména recenzentovi doc. Ing. Jiřímu Burkhardovi, CSc. za cenné připomínky a pracovnícům edičního střediska EF JU Jaroslavě Pudivítrové a Olze Dobré za pečlivou úpravu rukopisu pro tisk.

Budeme vděční všem uživatelům za věcné připomínky a náměty, které pomohou tento učební text koncepčně i obsahově zlepšit.

2. ZÁKLADY EKOTOXIKOLOGIE

2.1 Fyzikálně-chemické charakteristiky chování chemických látek v ekosystémech

Tato kapitola opakuje a doplňuje vybrané pasáže z předmětu fyzikální chemie, potřebné pro pochopení dalších kapitol a pro studium odborné literatury z chemie životního prostředí.

Fugacita

Pro srovnání vlastností reálného systému s vlastnostmi systému ideálního zavedl G.N. Lewis v roce 1901 pomocnou termodynamickou funkci a nazval ji **fugacita**, f . Pro čistou složku je fugacita definována vztahem

$$dG = VdP = RT \ln f$$

kde T značí teplotu, P tlak, V objem a G značí molární volnou enthalpii (Gibbsova funkce), pro kterou platí

$$dG = VdP = RT \ln P$$

Gibbsova funkce je kriteriem termodynamické rovnováhy a její úbytek udává maximální užitečnou práci, kterou systém může vykonat při vratném ději za stálé teploty a tlaku. Srovnáním obou vztahů vidíme, že fugacita ideálního plynu je úměrná jeho tlaku

$$RT \ln f = RT \ln P$$

Definiční rovnice fugacity má diferenciální tvar a tudíž neurčuje ještě numerickou hodnotu fugacity. Proto připojil Lewis k definičnímu vztahu ještě podmínku, že fugacita ideálního plynu je rovna jeho tlaku. Jinak řečeno, položil konstantu úměrnosti mezi fugacitou a tlakem ideálního plynu rovnu jedné:

$$f/P = 1$$

Za vyšších tlaků si nejsou tlak a fugacita reálného plynu rovny. Na fugacitu můžeme pak pohlížet jako na korigovaný rovnovážný tlak. Definice fugacity tak, jak byla uvedena, je postačující pro libovolné skupenství složky - plynné, kapalné i tuhé. **V soustavě, která je v rovnováze, je fugacita libovolné složky ve všech fázích stejná.** Každá kapalná nebo tuhá složka, ať čistá, nebo ve směsi, má určitý tlak nasycených par, a proto je-li známa fugacita složky v plynné fázi, je známa i fugacita složky ve fázi kapalné nebo tuhé.

Pro modelování rovnováh a přechodu chemických látek ve složkách ekosystému se vychází z konceptu fugacity jako základního fyzikálně chemického kriteriá. **Fugacita** je rovnovážné kriterium, které si můžeme pro jednoduchost představit jako parciální tlak (Pa) určité složky v ekosystému. Fugacita určité složky je pak úměrná koncentraci C ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) a **fugacitní kapacitě** Z ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}$) podle vztahu:

$$C = f \cdot Z$$

Rovnovážné rozdělení (při stejné fugacitě) mezi různé fáze s koncentracemi složek C_1 a C_2 může být popsáno bezrozměrným rozdělovacím koeficientem K_{12} , který je v podstatě poměrem hodnot fugacitní kapacity Z :

$$K_{12} = C_1/C_2 = f_1 \cdot Z_1/f_2 \cdot Z_2 = Z_1/Z_2$$

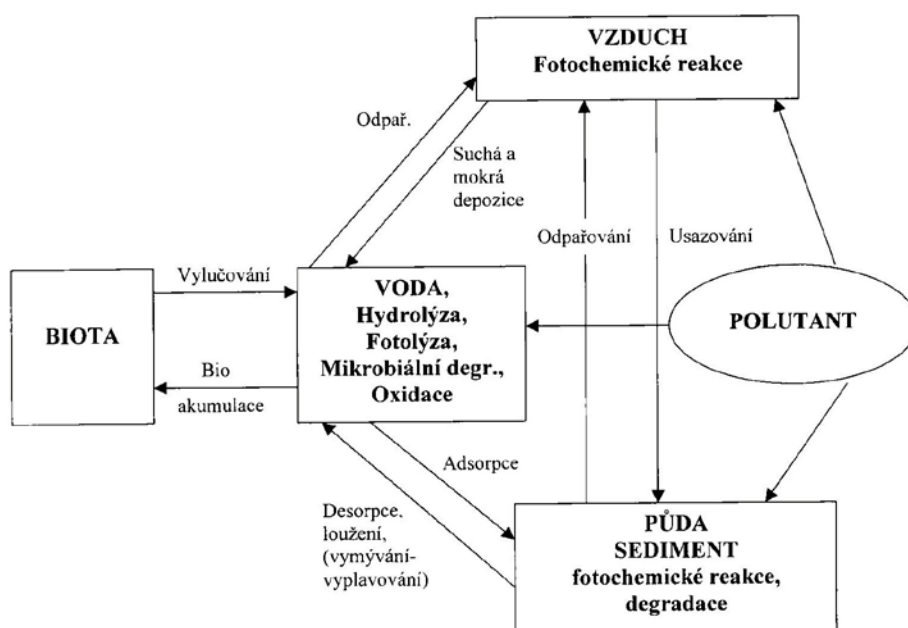
Hodnoty fugacitní kapacity Z pro různé fáze (nebo složky ekosystému) jsou závislé na stavu příslušné fáze, teplotě, složení (např. obsahu vzduchu, vody, organické hmoty, lipidů, vosků atd.). Fugacitní kapacita tedy vyjadřuje afinitu dané sloučeniny k reálné fázi.

Výše řečené prakticky znamená, že chemické látky se pohybují fázovým rozhraním, nebo rozhraním mezi složkami ekosystému do dosažení rovnováhy, ale ne rovnovážné koncentrace.

V rovnováze mají všechny chemické látky ve všech složkách ekosystému stejné fugacity, ale ne stejné koncentrace (viz pyramidy koncentrací a pyramidy biomasy). Jestliže má dané prostředí vysokou fugacitní kapacitu (např. sediment, lipidy atd.), tak i při relativně vysoké koncentraci látky bude hodnota fugacity („parciálního tlaku“) nízká a sloučenina nebude mít tendenci opouštět dané prostředí, vzhledem k prostředí s nižší fugacitní kapacitou (např. atmosféra).

Dále to znamená, že v rovnováze mají složky s vyšší fugacitní kapacitou také vyšší koncentraci uvažované chemické látky, např. $Z_{\text{lipidy}} > Z_{\text{voda}}$ pro lipofilní látky. Fugacitní kapacitu Z můžeme v každé složce ekosystému určit z rozdělovacích koeficientů, např. z rozdělovacího koeficientu oktanol-voda K_{OW} , Henryho konstanty H , rozdělovacího koeficientu voda-sediment K_{D} nebo K_{OC} (viz další část této kapitoly). Tyto koeficienty je obvykle možno stanovit experimentálně za definovaných podmínek, nebo některé je možno nalézt v literatuře, většinou pouze pro omezený počet chemických látek.

Průnik chemické látky do ekosystému ve svém důsledku pak znamená přestup látek mezi různými složkami ekosystému až do ustavení rovnováhy (rovnovážné fugacity). Různé transportní procesy mezi složkami ekosystému mají různé názvy, např. vypařování, desorpce. V rámci složky ekosystému může docházet k různým změnám chemických látek, které jsou způsobeny chemickými vlivy (např. hydrolýza), fyzikálními vlivy (např. fotolýza) nebo vlivy biologickými (např. mikrobiální oxidace). Chemickým látkám, které jsou rezistentní k těmto změnám uvnitř složek ekosystému, říkáme **perzistentní polutanty** (viz 3.2). Celkové schéma toků chemických látek mezi různými složkami ekosystému a jejich transformační procesy uvnitř složek ekosystému je ukázáno na **obrázku 2.1**.



Obr. 2.1 Přechod chemických látek mezi složkami ekosystému a transformační procesy probíhající v jednotlivých složkách ekosystému [Metcalf]

Henryho zákon, Henryho konstanta

Rozpustnost plynu v kapalinách závisí na jeho parciálním tlaku nad roztokem, na teplotě a na chemické povaze obou složek, tj. rozpuštěného plynu a rozpouštědla. Henry (1803) zjistil empiricky, že u soustav, jejichž složky chemicky nereagují, je za dané teploty rozpustnost přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem

$$P_i = H_i \cdot x_i$$

kde P_i značí parciální tlak složky i v plynné fázi, x_i její molární zlomek ve fázi kapalné a H_i konstantu úměrnosti, jejíž hodnota je pro uvažovanou soustavu a danou teplotu stálá. Henryho konstanta je vhodnou veličinou pro tabelaci rozpustnostních dat.

Henryho konstanta se používá k posouzení možnosti přechodu látek z vodního ekosystému do atmosféry. Přejed chemických látek z vodního ekosystému (těkavost) závisí jednak na fyzikálních a meteorologických faktorech (proudění, teplota, atmosférický tlak) a jednak na chemických vlastnostech kontaminantu. Rychlost těkavosti závisí na rozpustnosti chemické látky ve vodě a parciálním tlaku par chemické látky ve vzduchu.

Z Raoultova zákona plyne vztah pro parciální tlak

$$P_i = y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^0$$

kde P_i značí parciální tlak složky i v plynné fázi, P_i^0 tlak nasycených par čisté složky i za uvažované teploty, P celkový tlak systému, y_i molární zlomek složky i v plynné fázi a x_i molární zlomek složky i ve fázi kapalné. Dosazením do rovnice Henryho zákona dostáváme pro Henryho konstantu vztah

$$H_i = y_i \cdot P / x_i$$

Látky mající **Henryho konstantu větší než 10^{-3}** jsou látky těkavé, látky s **Henryho konstantou menší než 10^{-5}** jsou látky málo těkavé - tyto látky jsou ve vodě dobře rozpustné s nízkým tlakem par a jejich přechod mezi vodním ekosystémem a atmosférou je zanedbatelný. Příkladem jsou ionizovatelné toxické prvky. U prvků je výjimkou např. rtuť, která ve své elementární formě má malou rozpustnost ve vodě, ale relativně vysoký tlak par a tudíž z vody přechází velmi rychle do atmosféry. Jednotlivé organické kontaminanty se velmi liší ve své těkavosti. Pro nepolární, ve vodě málo rozpustné sloučeniny může být přechod z vody do atmosféry jednou z hlavních cest v ekosystému.

Adsorpční koeficienty K_D a K_{OC}

V půdách a sedimentech jsou hlavními procesy ovlivňujícími přechod chemických látek mezi složkami ekosystému **adsorpční a desorpční pochody**. Desorpce z půdy do vody se často nazývá **loužení**. Adsorpce na částičky půdy nebo sedimentu omezuje pohyb chemických látek do dalších složek ekosystému (vzduch, biota, voda) a snižuje fotolytickou, hydrolytickou a mikrobiální degradaci chemických látek. To znamená, že půda nebo sediment mohou působit jako rezervoár (angl. sink) chemických látek, často nebezpečných pro životní prostředí. Síla sorpce nepolárních organických látek je většinou udávána jako **adsorpční konstanta K_D** a je definována jako množství látky adsorbované na jeden gram půdy nebo sedimentu. Tato konstanta je většinou měřena zvlášť pro každý typ půdy nebo sedimentu.

Adsorpce nepolárních látek na sediment nebo půdu je umožněna v první řadě vazbou chemických látek na organické látky pokrývající povrch částic půdy nebo sedimentu. Znamená to, že stupeň sorpce je v první řadě určován obsahem organického uhlíku. Pro přesnější určení adsorbovaného množství organických látek se proto častěji používá **adsorpční koeficient K_{OC}** , který je definován jako množství chemické látky adsorbované na jeden gram organického uhlíku v půdě nebo sedimentu. Pro nepolární organické látky koeficient K_{OC} nepřímo úměrně koreluje s rozpustností látek ve vodě a přímo úměrně koreluje s hodnotou koeficientu K_{OW} .

Rozdělovací koeficient oktanol-voda (K_{OW})

Rozdělovací koeficient oktanol-voda (K_{OW}) (angl. partition coefficient) určité organické látky popisuje rozdělení této látky mezi 1-oktanol (relativně nepolární) a vodu (polární) a je měřítkem přechodu této organické látky z vody do nemísitelného 1-oktanolu. Protože oktanol modeluje lipidickou resp. tukovou tkáň, vypovídá hodnota K_{OW} o tendenci látek k bioakumulaci. Látky, které mají tendenci se rozpouštět v oktanolu více než ve vodě, mají větší hodnoty K_{OW} a označují se jako lipofilní. Látky s opačnou tendencí se označují jako hydrofilní. V praxi se většinou uvádějí hodnoty logaritmu K_{OW} jako **log K_{OW}** a jsou tabelovány v literatuře. V případě, že příslušné hodnoty není možno v literatuře nalézt, je možno rozdělovací koeficient K_{OW} stanovit experimentálně. Pro ilustraci je v **tabulce 2.1** uvedena rozpustnost vybraných pesticidů ve vodě spolu s hodnotami log K_{OW} .

Tab. 2.1 Hodnoty log K_{OW} a rozpustnosti ve vodě u vybraných pesticidů

Látka	Rozpustnost ve vodě [mg.l ⁻¹]	log K_{OW}
Alachlor	242	3,09
Atrazin	30	2,75
Chlorpyrifos	2	5,27
Cyanazin	171	1,8
Cypermethrin	0,01	4,47
Diphenamid	260	3,15
α -Endosulfan	0,32	3,83
Fensulfothion	1 540	2,23
Fonofos	13	3,89
Methidathion	240	2,42
Metolachlor	530	3,28
Metribuzin	1 050	1,70
Pebulat	60	3,84
Phosmet	25	2,83
Simazin	5	1,96
Terbufos	4,5	4,48
Trifluralin	< 1	3,97

2.2 Koloidní systémy

Koloidní látky, koloidní stav

Látka se může nacházet v **koloidním stavu**, když se **velikost jejích částic** pohybuje v rozmezí 10^{-6} – 10^{-9} m. Jako příklady takovýchto látek si můžeme uvést některé minerály, některé organické polutanty, některé bílkovinné materiály a některé bakterie. Chování koloidních látek je dáno více velikostí jejich plochy než chemickými vlastnostmi výchozího materiálu.

Zajímavou vlastností koloidů je rozptyl bílého světla, projevující se jako lehce namodralé záření pozorované v pravém úhlu k úhlu dopadajícího záření. Charakteristický rozptyl bílého světla u koloidů je způsoben tím, že pozorované koloidní částice jsou řádově stejné velikosti jako vlnová délka světla (**Tyndallův efekt**). Tento efekt můžeme např. pozorovat v zatemněné místnosti, do které proniká úzký svazek světla (sluneční paprsek, projektor atd.). Koloidní systémy se skládají z látek v koloidním stavu, tzn., že **dispergovaná fáze** je jemně rozptýlena v **disperzním mediu**. Teoreticky se může jak dispergovaná fáze, tak i disperzní medium nacházet ve všech třech skupenstvích hmoty. V následující **tabulce 2.2** jsou uvedeny nejběžněji se vyskytující koloidní systémy.

Tab. 2.2 Běžné koloidní systémy

Dispergovaná fáze	Disperzní medium	Koloidní systém	Příklad
kapalina	plynná fáze	kapalný aerosol	mlha
pevná látka	plynná fáze	tuhý aerosol	kouř
plynná fáze	kapalina	pěna	mýdlová pěna
kapalina	kapalina	emulze	mléko
pevná látka	kapalina	sol, pasta	zubní pasta

U emulzí a solů musíme ještě rozlišovat následující případy:

a) Právé roztoky makromolekul (hydrofilní koloidy)

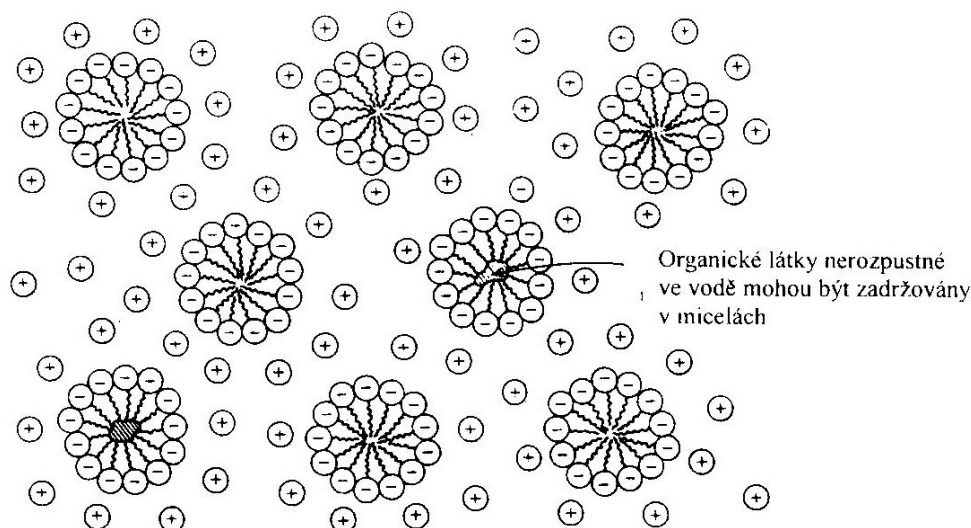
Nejznámější případy těchto solů jsou roztoky hydrofilních makromolekul (proteinů, sacharidů) ve vodě. Např. cytoplasma je komplexní roztok mnoha rozdílných makromolekul, převážně však proteinů.

Roztoky koloidních látek se vyznačují vysokou viskozitou a dále tím, že mohou být dialyzovány. Dialýza v tomto případě znamená, že koloidní látky nemohou procházet póry dialyzační membrány a této vlastnosti se používá pro jejich dělení resp. čištění od anorganických molekul.

b) Agregační koloidy

Tvoří se v případě, že určitý počet molekul s lyofilními a lyofobními skupinami se shlukuje (agreguje) a vytváří micely velikosti koloidních částic. Tyto typy agregačních koloidů vytvářejí např. mýdla a detergenty ve vodě.

Abychom pochopili, jak tyto koloidy vznikají, představme si molekulu stearanu sodného, která je představitelem typického mýdla a má strukturu $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}^{(-)}\text{Na}^{(+)}$. Stearátový anion má jak hydrofilní část $-\text{COO}^{(-)}$, tak dlouhý, neutrální, hydrofobní řetězec $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-$. Ve vodě má tento anion tendenci vytvářet shluky kulovitého tvaru obsahující řádově okolo sta aniontů s uhlovodíkovou (hydrofobní) částí molekuly uvnitř této sférické částice, přičemž ionogenní část je na povrchu částice a je v kontaktu s vodou a s ionty $\text{Na}^{(+)}$. Takovýmto postupem vznikají **micely**, které si můžeme představit jako nepatrné částičky oleje o průměru 3–4 nm pokryté ionty nebo polárními skupinami - viz **obrázek 2.2**.



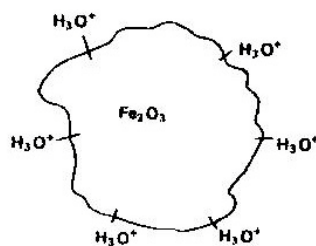
Obr. 2.2 Schéma koloidních micelárních částic [Manahan, 1994]

Podle zmíněného modelu vznikají micely tehdy, jestliže koncentrace smáčedla (surfactantu) dosáhne určité koncentrace, zpravidla $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Těto koncentraci říkáme **kritická micelární koncentrace**.

c) Koloidní disperze (hydrofobní koloidy)

Dispergovaná fáze se v tomto případě skládá z atomů nebo molekul, které se shlukují dohromady. Rozdíl mezi koloidní disperzí a agregačním koloidem spočívá v tom, že jednotlivé částičky (atomy, molekuly) váží na svůj povrch nabitě ionty z roztoku a jednotlivé agregáty tedy získávají souhlasný náboj. To vede ve svých důsledcích k tomu, že jednotlivé agregáty se navzájem odpuzují a tím se celá soustava stabilizuje (jednotlivé agregáty nevypadávají z roztoku).

Sol hydratovaného oxidu železitého ve vodě je příkladem takové koloidní disperze, kterou můžeme velmi snadno připravit v laboratoři. Při zahřívání roztoku FeCl_3 ve vodě vzniká $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – hydratovaný oxid železitý, který je ve vodě nerozpustný. Během shlukování molekul oxidu železitého absorbují tyto molekuly hydroxoniové ionty ($\text{H}_3\text{O}^{(+)}$) z roztoku a tím se nabíjejí kladně. Následkem toho se kladně nabitě částice oxidu železitého navzájem odpuzují a disperze se stabilizuje.



Přídavkem objemných aniontů, např. $[Fe(CN)_6]^{3-}$, se kladný náboj zneutralizuje a oxid železitý vypadává z roztoku.

Hlinitokřemičitany

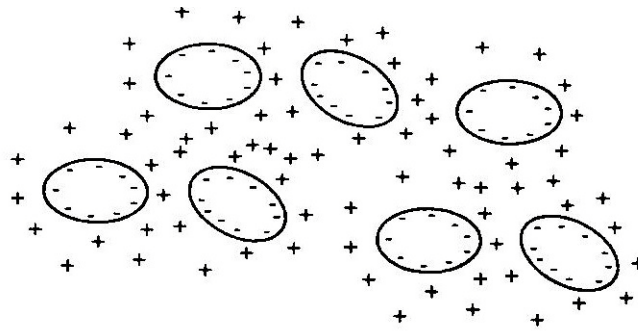
Hlinitokřemičitany jsou jednou z hlavních součástí půdy, které se vyskytují převážně v koloidním stavu a jsou záporně nabitý. Vzhledem ke svému koloidnímu stavu vykazují hlinitokřemičitany v půdách obrovský povrch, na kterém se odehrává velká většina důležitých půdních reakcí, viz **tabulku 2.3**. Povrchy hlinitokřemičitanů společně s částicemi humusových látek, které jsou rovněž koloidy, jsou právě místy, na kterých mohou probíhat iontově-výměnné reakce. V zemědělsky využívaných půdách je mimořádně důležité, aby se tyto látky shlukly do určitých agregátů, protože ty jsou důležitým předpokladem pro dobrou drenáž a provzdušnění půdy a umožňují rostlinám přijímat větší množství vody.

Tab. 2.3 Vybrané vlastnosti hlinitokřemičitanů nacházejících se v půdách

Minerál	Velikost zrn [μm]	Povrch [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Negativní náboj [mekv. $100g^{-1}$]*
Kaolinit	0,1–0,5	5–20	3–15
Illit	0,1–2,0	100–120	15–40
Montmorillonit	0,01–1,0	700–800	80–100

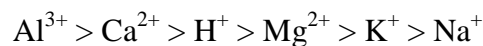
* měřeno jako výměnná kapacita vyjádřená v miliekvivalentech monovalentního kationtu na 100 g materiálu

Primárním dějem při tomto shlukování je vyvločkování koloidních jílových částic, které společně s částicemi humusu tvoří jílovohumusový komplex. Stejně jako micely koloidních disperzí, tvoří rovněž částičky jílu, resp. hlinitokřemičitanů ve vodě stabilní disperzi, a to vzhledem ke vzájemnému odpuzování negativního náboje na povrchu. Tento negativní náboj může být zneutralizován kationty. Pro jednoduchost si můžeme představit, že tento negativní náboj je rovnoměrně rozprostřen na celém povrchu koloidní částičky, která je zase obklopena shlukem kladně nabitých částic (**obrázek 2.3**).



Obr. 2.3 Schéma negativně nabitých hydrofobních koloidních částic obklopených v roztoku kladně nabitými ionty (=vytváří se difúzní dvojrstva) [Manahan, 1994]

Tato negativně nabitá vrstva společně s oblakem kationtů je označována jako **difúzní dvojrstva** (angl. diffusion bilayer). Schopnost kationtů odstínit negativní náboj koloidních částic je velmi rozdílná a klesá v řadě:



Například vápenaté ionty mohou tak dobře odstínit záporný náboj koloidních částic, že ty se přestanou odpuzovat a vysrážejí se z půdního roztoku. Na druhé straně ionty sodíku udrží částice v roztoku a k vysrážení nedojde. Půdy s vysokým obsahem kationtů vápníku, čehož můžeme dosáhnout vápněním, mají dobré fyzikálně-chemické vlastnosti, protože koloidní částice se shlukují a půda získává správnou strukturu. Naproti tomu v zasolených půdách se částice shlukují jen velmi málo, což vede k nevýhodným fyzikálně-chemickým vlastnostem půdy a ve svém důsledku k horším podmínkám pro růst rostlin.

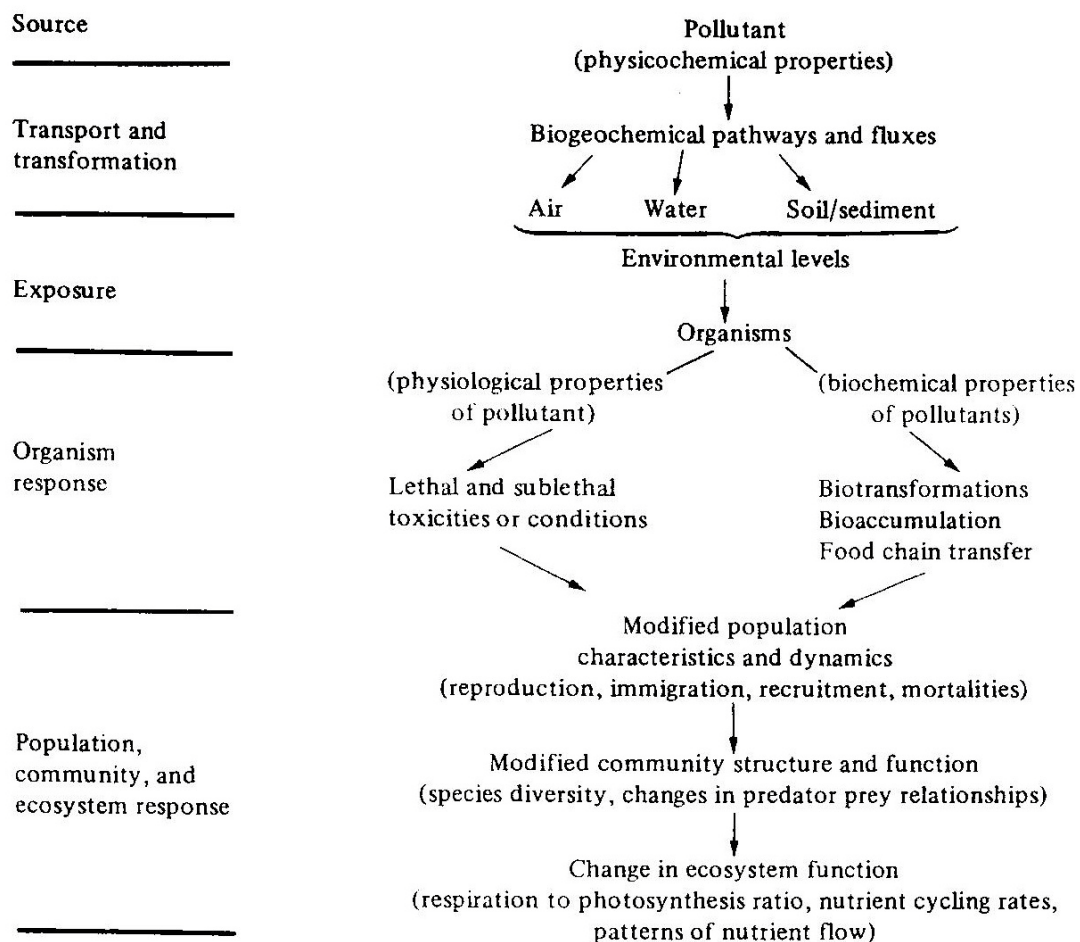
2.3 Základní pojmy humánní toxikologie a ekotoxikologie

„Klasická“ **toxikologie** se zabývá povahou a podstatou toxického účinku a kvantitativním hodnocením spektra biologických změn při expozici živočicha toxickým látkám.

Obecně je možno říci, že každá chemická látka je za určitých okolností toxická, např. kationty sodíku Na^+ , které jsou jinak ve fyziologickém množství pro organismus nezbytné, mohou být ve vyšších dávkách pro organismus toxické. To znamená, že pro každou chemickou látku musí existovat, nebo být definovány, expoziční podmínky, např. dávka nebo koncentrace, která je bezpečná. Klasická toxikologie je primárně zaměřena na určení dávkového efektu na jednom testovaném organismu, nebo na určení vztahu dávka–odpověď u vzorku populace studovaných organismů a dále prahových dávek.

Ekotoxikologie, nebo též **environmentální toxikologie**, se jako relativně nová oblast zabývá efekty toxických chemických látek na úrovni biocenóz.

Ve skutečnosti vyžaduje studium ekotoxikologie posloupnost (řetěz) interakcí a efektů, které jsou řízeny chemickými a fyzikálními vlastnostmi chemických látek na jedné straně a biologickými vlastnostmi organismů vystavených účinkům chemických látek na straně druhé, jak je vidět z **obrázku 2.4**.



Obr. 2.4 Interakce a účinky, kterými se zabývá ekotoxikologie polutantů [Metcalf]

Protože je jen stěží možné studovat všechny aspekty ekotoxikologie najednou, specializují se odborníci, zabývající se touto oblastí, na studium specifických součástí uvnitř tohoto komplexního subjektu, např. na analytickou chemii životního prostředí, biotransformace, ekologii organismů atp.

Další rozdíl je v tom, že se klasická toxikologie věnuje téměř výlučně velmi toxickým látkám, které vykazují „akutní letální odezvu“, obecně na koncentrační nebo dávkové hladině v hodnotách ppb ($=\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) (např. nervové jedy). Ekotoxikologie se naproti tomu věnuje spíše látkám, které mají menší akutní toxicitu a vykazují spíše subletální odezvu jako odpověď na chronickou zátěž.

Toxicita

Toxicita je schopnost chemické látky způsobit poškození živého organismu. Tato schopnost musí být udávána vždy spolu s dalšími údaji:

- a) druhem a stadiem vývoje organismu,
- b) množstvím podané toxické látky (=dávkou),
- c) časovým průběhem podání toxické látky (jednotlivá či jednorázová dávka, chronická dávka),

- d) typem a závažností poškození (letální poškození, subletální poškození, resp. odezva, např. imunotoxicita, genotoxicita atd.),
- e) časem potřebným k vyvolání odezvy nebo poškození (akutní, chronické).

Letalita

Je specifický termín vztahující se ke schopnosti chemické látky způsobit úmrtí (odumření) živého organismu.

Expozice (angl. exposure)

Je vědomé, resp. náhodné vystavení organismu, populace, nebo i složky ekosystému účinkům chemické látky, nebo jejich směsi po určitou dobu.

Koncentrace

V homogennějších systémech, např. ve vodním, nebo vzdušném ekosystému, se podmínky expozice toxickým chemickým látkám většinou vztahují na hmotnost toxické látky rozpuštěné v jednotkovém objemu vody, nebo stejnoměrně rozptýlené v jednotkovém objemu vzduchu.

Dávka

Dávka kvantitativně popisuje **množství chemické látky, které byl organismus vystaven**. Experimentálně se dávkou rozumí množství chemické látky přijaté *perorálně* ve formě potravy nebo nápoje (*per os*), *inhalačně* – vdechováním, *intraperitonálně* – injekčně do dutiny břišní (i.p.), *intramuskulárně* nebo *subkutánně* ve formě vnitrosvalové injekce (i.m.), nebo podkožní injekce (s.c.), nebo nátěrem na pokožku. Dávka je obvykle vyjadřována jako hmotnost přijaté chemické látky na jednotku tělesné hmotnosti (vesměs $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ těl. hm., angl. b.w. = bodyweight)

Vztah dávka–odpověď

Toxické látky vykazují široké a velmi rozmanité efekty na zkoumané organismy, což při kvantitativním popisu zahrnuje např. minimální hladinu, při které je možno pozorovat počátek toxického efektu, dále citlivost organismu na malé zvýšení hladiny toxické látky a nakonec hladinu, při které nastává konečný efekt (úmrtí) u většiny organismů. Všechny tyto faktory zahrnuje vztah **dávka–odpověď** (angl. doseresponse), který je **základní koncepcí toxikologie** a používá se rovněž pro hodnocení rizika chemických látek pro životní prostředí. **Dávka je množství toxické látky, které je organismus vystaven, odpověď je efekt vyvolaný působením toxické látky na organismus**. Aby bylo možno definovat vztah dávka–odpověď, je nutno nejdříve definovat zcela určitou odpověď, např. odumření organismu a dále podmínky, za kterých k této odpovědi došlo, např. čas od podání toxické látky.

Analogicky s hodnocením zdravotních rizik je studium vztahu mezi množstvím chemické látky přítomné v životním prostředí a mírou jejího nežádoucího účinku (odpovědí, odezvou) dalším krokem hodnocení ekologických rizik. Uplatňují se dva základní typy extrapolace výsledků:

- a) výsledky získané v jednodruhových testech (např. na myších či krysách) a na modelových společenstvech jsou extrapolovány na reálné ekosystémy, resp. regiony zahrnující více ekosystémů,
- b) vztah dávka-odpověď nalezený v laboratorních pokusech je extrapolován do oblasti nízkých koncentrací připadajících v úvahu v reálném životním prostředí.

Podstatným rozdílem mezi těmito dvěma přístupy je, že účinky chemických látek na životní prostředí jsou zásadně nahlíženy jako **prahové**. Cílem analýzy je nalezení tzv. koncentrace **PNEC** (angl. predicted no-effect concentration), což je koncentrace, která nepůsobí nežádoucí účinek na životní prostředí.

Hodnota PNEC, která má klíčový význam pro kvantitativní charakterizaci ekologického rizika, odpovídá hodnotě **NOAEL** (resp. **NOEL**), užívané pro kvantifikaci zdravotního rizika u člověka. **NOAEL** (angl. no-observed adverse effect level) představuje nejvyšší úroveň expozice, při které ještě není pozorována žádná **nepříznivá** odpověď lidského organismu, ale mohou být pozorovány indiferentní odpovědi. U hodnocení **NOEL** (angl. no-observed effect level) se nepřipouští žádná odpověď, tedy **jakákoli** odezva organismu.

Hodnoty PNEC jsou obvykle stanovovány na základě výsledků jednodruhových laboratorních testů, nebo v omezeném počtu případů jsou založeny na koncentracích získaných na modelových ekosystémech.

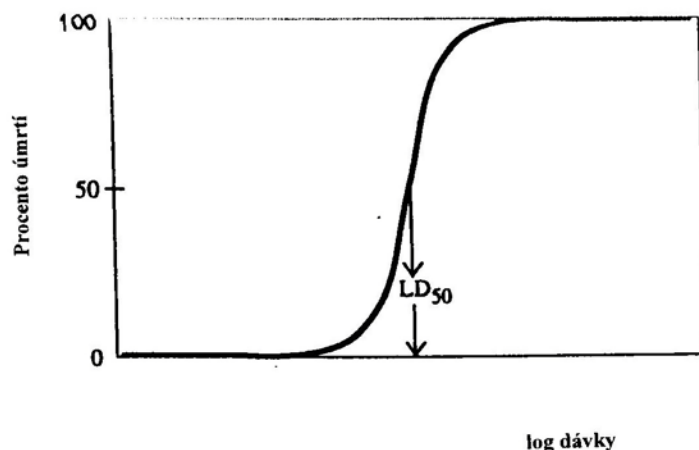
Dalším významným rozdílem proti hodnocení zdravotních rizik je pohled na sledovaný biologický druh. Zatímco u člověka je primárně posuzován jednotlivec a teprve výsledné riziko je vztaženo na populační skupiny, u ostatních druhů je již v této fázi důsledně posuzována populace. Stěžejní význam mají v tomto kroku matematické a statistické metody a studium kvantitativních vztahů mezi strukturou a biologickou účinností chemických látek.

ED₅₀

Dávka chemické látky s rozměrem vesměs mg.kg^{-1} či $\mu\text{g.kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti, která způsobí u 50 % populace testovaných organismů toxický efekt (angl. effective dose). U organismů žijících a testovaných ve vodním prostředí se užívá hodnoty EC_{50} (C...koncentrace) s rozměrem obvykle mg.l^{-1} či $\mu\text{g.l}^{-1}$ vody.

LD₅₀

Dávka chemické látky (se stejnými rozměry jako ED_{50}), která způsobí u 50 % populace testovaných organismů specifický efekt (úmrtí nebo odumření organismu) (angl. lethal dose). U organismů žijících a testovaných ve vodním prostředí se užívá hodnoty LC_{50} . Na **obrázku 2.5** je znázorněna obecná křivka závislosti dávka–odpověď.



Obr. 2.5 Znárodnění křivky dávka-odpověď pro letální odezvu organismu vyjádřenou jako kumulovaná procenta úmrtí na ose y [Manahan, 1994]

Takováto křivka může být získána například podáváním stupňujících se dávek toxické látky homogenní populaci organismů a vynášením kumulovaných procent odumřelých organismů jako funkce logaritmu dávky. Dávka odpovídající inflexnímu bodu získané křivky je statistická hodnota dávky LD_{50} .

ADI

Přijatelný denní příjem (angl. acceptable daily intake, někdy též **TDI** – tolerable daily intake) cizorodé chemické látky je příjem bez zjevného rizika pro lidský organismus určený na základě soudobého stavu poznání. Bez zjevného rizika se v tomto případě rozumí, že poškození nenastane ani po pravidelné každodenní celoživotní expozici příslušné chemické látky. U člověka se počítá s průměrnou hmotností 70 kg a s průměrnou délkou života 70 let. ADI se udává v mg či μg na 1 kg tělesné hmotnosti. Pro látky, u nichž je zatím nedostatek poznatků, se udává tzv. prakticky neškodná dávka (VSF – virtually safe dose). Někdy se místo ADI používá **AWI**, tj. **přijatelná týdenní dávka** (angl. acceptable weekly intake). ADI se obvykle stanovuje dělením NOAEL zjištěné u pokusných zvířat **bezpečnostním faktorem** (**SF** – safety factor), který se volí tím větší, čím méně je o testované látce toxikologických poznatků a čím větší existují případná rizika (odvozená např. od chemické příbuznosti s látkou či látkami se známými zdravotními riziky).

Cizorodé látky (=xenobiotika)

Cizorodé látky (kontaminanty, polutanty, rizikové látky) jsou látky organické i anorganické povahy, které buď nejsou přirozenou složkou ekosystému, nebo potravního řetězce, anebo se v jednotlivých složkách ekosystému resp. potravního řetězce mohou vyskytovat v koncentracích výrazně vyšších než je přirozené, což se může projevit škodlivě až toxicky.

Reziduum chemické látky

Množství (=hmotnost) chemické látky, nebo směsi chemických látek, které pochází z použití těchto látek v potravinách resp. v krmivech (zbytky původní látky, přesně vymezené

deriváty jako např. produkty rozkladu a strukturní přeměny, metabolity, reakční produkty a nečistoty) a které je možno pokládat za toxikologicky významné. Maximální limit reziduí (MLR) v potravinách v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ je dán vyhláškou č. 381/2007 Sb. ze dne 31. prosince 2007.

Perzistence

Odolnost chemické látky proti působení chemických, biologických a fyzikálních vlivů, které by vedly ke snížení její koncentrace ve složce ekosystému.

Monitoring

Monitoring, či monitorování, je důsledné, pravidelné a opakované, v čase a prostoru definované sledování přesně určených ukazatelů (např. koncentrace) v jednotlivých složkách ekosystému, sledování jejich vzájemných vazeb, stavu a dynamiky. Týká se především cizorodých látek.

Estrogenně působící látky

Jsou chemické látky s hormonální účinností pohlavních hormonů nebo jejich antagonistů. Jsou to buď přirozené přírodní produkty, anebo látky vznikající lidskou činností, které se jako rezidua v potravinách dostávají do organismu a mohou ovlivnit nejrůznější děje závislé na pohlavních hormonech (patří tedy do skupiny látek narušujících hormonální systém, angl. endocrine disruptors). Největší zájem v tomto smyslu vzbudily estrogenně účinné látky z vnějšího prostředí, tzv. **exoestrogeny**. Ze všech hormonálně aktivních látek, kterým jsme vystaveni z vnějšího prostředí, jsou estrogenně účinné látky a látky ve svém působení namířené v opačném směru, tedy antiestrogeny, pro náš zdravotní stav nejdůležitější. Hlavními zdroji cizorodých estrogenů jsou chemické produkty používané jako pesticidy (např. endosulfan, toxafen, aldrin, dieldrin, DDT, DDD), ale i polychlorované bifenyly, dioxiny a furany), dále umělé hmoty (étery bisfenolu A, ftaláty, p-nonylfenol), detergenty (alkylfenolické polyethoxyláty), látky používané ke zvyšování výnosů živočišné výroby (diethylstilbestrol, zeranol), ale i např. některé dentální výplně (dimethylakrylát bisfenolu A). (Podrobnější údaje o těchto látkách budou uvedeny v následujících kapitolách.) Proto dlouhodobá expozice tak hojným exoestrogenům s tak výraznou schopností biokoncentrace, jakými jsou polychlorované bifenyly nebo dioxiny či některé pesticidy, může skutečně mít důsledky i v nežádoucích vývojových změnách, vedle už dlouho uvažovaných účinků na rozvoj karcinomu prsu, prostaty či varlat nebo nepříznivého vlivu na spermatogenezi.

Ne všechny estrogenně působící látky z vnějšího prostředí však s sebou nesou zdravotní rizika. Některé přirozené slabé estrogeny mají bezpochyby na zdravotní stav dobrý vliv. K těm příznivě působícím patří některé látky rostlinného původu, tzv. **fytoestrogeny**. Jsou to většinou difenoly ze skupiny isoflavonoidů a lignanů známé v rostlinách již od čtyřicátých let.

Imunosupresivní látky

Jsou chemické látky potlačující přirozenou imunitní odezvu organismu. Například xenobiotika mohou působením na imunitní systém vyvolat ztrátu schopnosti řízení buněčného růstu, což ve svých důsledcích může vést např. k leukémii. Odezvou imunitního systému může být rovněž alergie nebo precitlivělost. Z chemických látek mohou takovéto reakce vyvolat např. berylium, chrom, nikl, formaldehyd, některé pesticidy atd.

Karcinogenní látky

Jsou chemické látky, jejichž působením je vyvolán rakovinotvorný proces (=chemická karcinogeneze). Takovými látkami jsou např. nitrosaminy nebo některé polycyklické aromatické uhlovodíky. Vedle chemických látek mohou rakovinotvorný proces nastartovat také látky biologického charakteru (retroviry), ionizující záření a některé genetické faktory.

Mutagenní látky

Jsou chemické látky, které mění strukturu DNA tím, že reagují s některou ze čtyř základních dusíkatých bází DNA. Ačkoliv mutace může být v některých případech přirozený proces, který probíhá dokonce v nepřítomnosti xenobiotik, je většina mutací škodlivá a vede k poškození organismu. Mechanismus mutagenity je podobný mechanismu karcinogenity. Vedle toho mohou mutagenní látky také způsobovat defekty zárodků organismů.

Podle způsobu vzniku mutagenních efektů lze mutageny rozdělit na mutageny přímé a nepřímé. Přímé mutageny po vstupu do organismu vykazují mutagenní účinky i přesto, že neprošly metabolismem mikrosomálních enzymů, kterým prochází většina cizorodých látek. Jejich mutagenní vlastnosti jsou dány reaktivitou jich samotných nebo reaktivitou produktů nemikrosomálních enzymatických reakcí. Naproti tomu nepřímé mutageny (promutageny) jsou samy o sobě po vstupu do organismu nemutagenní, ale jejich metabolismus mikrosomálními enzymy, především cytochromy P450, vede ke vzniku zpravidla vysoce mutagenních meziproductů.

Teratogenní látky

Jsou chemické látky způsobující defekty zárodků živočichů v embryonálním stadiu vývoje, což je následek poškození zárodečných nebo embryonálních buněk.

Faktory ekvivalentní toxicity

Jsou bezrozměrné veličiny sloužící k porovnání toxicity polutantů (např. planárních polychlorovaných bifenyly) s toxicitou 2,3,7,8-tetrachlordibenzodioxinu (viz kap. 3.2.1.1). Například pro kongener PCB č. 126 je tento faktor 0,1 ve srovnání s 1,0 pro 2,3,7,8-TCDD, což znamená, že toxicita kongeneru PCB č. 126 je 10% toxicity 2,3,7,8-TCDD. Anglická zkratka je TEF.

Potravní řetězec

Potravní řetězec je uzavřený cyklus přenosu látek a energií z půdy, vody a ovzduší do autotrofních organismů (producentů) a dále ke konzumentovi x-tého řádu. Opačný směr vede k destruentům živé hmoty, kteří vracejí látky zpět do prostředí.

Biomarker, bioindikátor

Biomarker je každá biologická odezva na chemickou látku nebo na fyzikálně-chemický faktor působící v ekosystému, a to na úrovni jednotlivého organismu. Tato biologická odezva demonstruje odchylku od normálního stavu organismu a může se projevit a být detekována přítomností určitých chemických látek. Příkladem biomarkerů u rostlin jsou např. fytochelatin, látky, které jsou produkovány jako odpověď na expozici rostlin těžkým kovům,

zejména s afinitou k -SH vazbě. Jiná skupina biomarkerů jsou např. flavonoidy, které se objevují u rostlin jako důsledek působení většího množství UV-B záření.

Jestliže výše uvedené změny sledujeme na úrovni společenstva, pak hovoříme o **bioindikátorech**.

Hodnocení rizika

Hodnocení rizika (angl. risk assessment) je postup pro určení druhu a stupně nebezpečnosti určité chemické látky pro životní prostředí založený na syntéze všech dostupných údajů podle současného vědeckého poznání, dále určení v jakém rozsahu byly, jsou, nebo v budoucnu mohou být působení tohoto faktoru vystaveny jednotlivé skupiny populace a složky životního prostředí a konečně zahrnuje charakterizaci existujících či potenciálních rizik vyplývajících z uvedených zjištění. Hodnocení rizika sestává ze čtyř základních kroků:

- a) určení nebezpečnosti,
- b) analýza vztahu dávka–odpověď,
- c) hodnocení expozice,
- d) charakterizace rizika.

První krok v procesu hodnocení rizika zahrnuje sběr a vyhodnocení dat o typech nežádoucích účinků na životní prostředí. Základní úroveň pro určení nebezpečnosti je vybraný modelový živočišný nebo rostlinný druh. Metodika ekotoxikologických testů (viz kap. 2.4) je propracována a validována a k dispozici jsou testy na organismech různých trofických úrovní. Obecně je nutno konstatovat, že informace o nebezpečnosti látky lze získat pouze provedením souboru testů, nikoliv pouze testováním jediného druhu.

Kvalitativně vyšším stupněm v procesu hodnocení nebezpečnosti je výběr modelových společenstev organismů ve složkách životního prostředí. Ideálním nástrojem pro hodnocení nebezpečnosti chemických látek se jeví modelový ekosystém - kombinace několika modelových společenstev ve všech složkách životního prostředí. V optimálním případě lze dospět k modelovému ekosystému, jehož studiem budou získány informace použitelné pro větší územní celky. V zahraniční literatuře je tento přístup označován jako „region specific“ nebo „country specific model“.

Cílovým parametrem hodnocení expozice je stanovení (lépe odhad) koncentrace látky v životním prostředí, označovaný jako **PEC** (angl. predicted environmental concentration). Již z anglického názvu vyplývá, že se jedná o odhad, nutně zatížený větší či menší nejistotou. Okamžité hodnoty environmentálních koncentrací jsou sice dostupné lépe, ale mají minimální výpovědní hodnotu, nejsou-li chápány v delší perspektivě (např. pomocí časových řad). Prvním krokem je odhad místní (lokální) PEC v jednotlivých složkách životního prostředí. Z místních hodnot PEC jsou odhadovány územní (regionální) PEC. Vychází se přitom z předpokladu ustálených koncentrací látky v jednotlivých složkách a z bilance přestupu hmoty mezi nimi. Spolehlivost odhadu závisí jednak na výběru modelového regionu, ale zejména na použití vhodných rozdělovacích koeficientů.

V poslední fázi hodnocení ekologického rizika jsou sumarizovány výsledky kroků předchozích, dochází ke kvantifikaci rizika a k diskusi nepřesností a nejistot, které provázejí jednotlivé odhady. **Poměr PEC/PNEC** (PNEC viz heslo vztah dávka–odpověď) je určující pro rozhodnutí, zda sloučenina představuje riziko pro životní prostředí (event. složku nebo organismus). Pokud nemáme dostatek odvozených hodnot PEC nebo PNEC, případně obou,

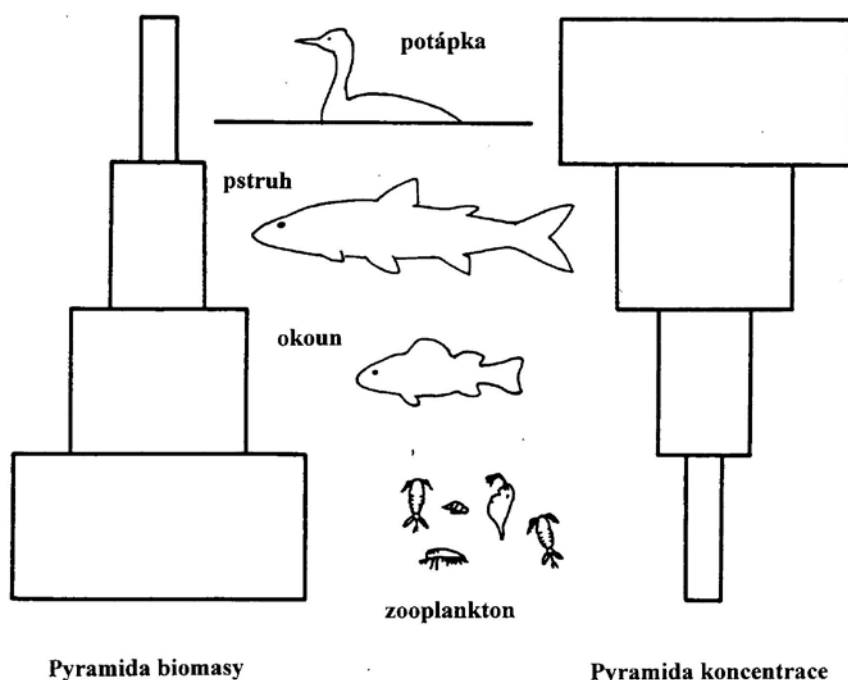
nemůže být proveden kvantitativní odhad. Pak provádíme pouze kvalitativní odhad možných škodlivých účinků. Je-li poměr PEC/PNEC větší než 1, přítomnost uvažované chemické látky představuje riziko ohrožení životního prostředí.

2.4 Biologické interakce s chemickými látkami

Chemická látka může působit na organismus v zásadě dvěma způsoby. Jednak může ovlivňovat povrchové tkáně a jednak může přímo pronikat do organismu. Kůže resp. pokožka většiny organismů je obvykle zesílena a tedy relativně málo prostupná pro chemické látky s výjimkou tkání sloužících pro výměnu plynů (plíce, žábry) nebo živin a vody (zažívací trakt). Příjem plícemi resp. žábry a zažívacím traktem je tedy hlavní cestou vstupu toxických chemických sloučenin do organismu.

Příjem (angl. uptake) a **zadržování** (angl. retention) chemických látek v biotě může vést ke zvýšené koncentraci, která se většinou pohybuje nad úrovní koncentrace těchto chemických látek v okolním ekosystému. V této souvislosti hovoříme o těchto pochodech:

- **bioakumulace** (angl. bioaccumulation) znamená příjem a zadržování chemické látky organismem z okolního prostředí jakoukoliv cestou (např. potravou, plícemi atd.),
- **biokoncentrace** (angl. bioconcentration) znamená příjem a zadržování chemické látky přímo z vody do vodního organismu,
- **biozakoncentrování** (angl. biomagnification) znamená příjem a zadržování chemické látky procházející organismy z jedné trofické úrovně do druhé, což má za následek zvyšující se koncentraci v závislosti na stoupající trofické úrovni, jak je vidět na **obrázku 2.6**.



Obr. 2.6 Závislost mezi klesajícím množstvím biomasy a stoupající koncentrací perzistentních organických látek na různých trofických úrovních vodního ekosystému (pyramida biomasy a pyramida koncentrací). [Metcalf]

Často se diskutuje o tom, zda skutečně dochází k biozakoncentrování. Tento koncept totiž vyžaduje, aby různé trofické úrovně měly rozdílnou fugacitu, což je termodynamicky nemožné. Toto „zdánlivé“ zakoncentrování se někdy vysvětluje větším množstvím lipidů, delším životním cyklem a rychlejším metabolismem živočichů na vyšších trofických úrovních. Na druhé straně je ale nesporným faktem, že k zakoncentrování některých organických látek v potravním řetězci skutečně dochází.

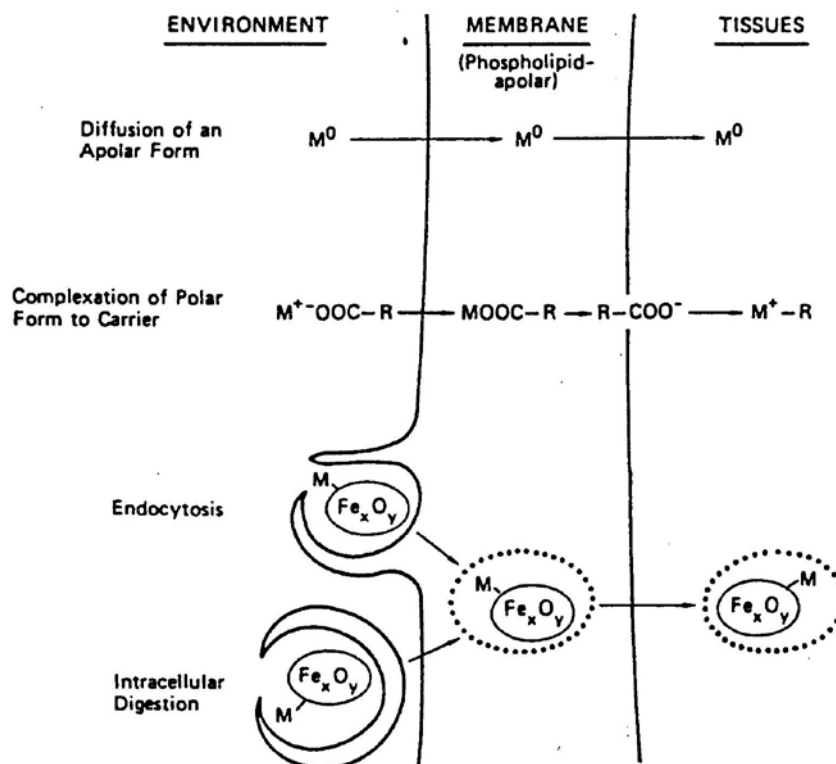
Procesy příjmu chemických látek

Příjem cizorodých chemických látek organismy je ovlivněn zejména lipofilitou a velikostí molekuly těchto látek.

Cizorodé toxické chemické látky musí nejdříve projít bariérami, které představují buněčné membrány a teprve poté mohou dosáhnout „cílového“ orgánu, nebo tkáně. Membrány se skládají z dvojvrstvy lipidů, které obsahují různé druhy proteinů. Protože lipidy jsou relativně nepolární, procházejí látky s lipofilním charakterem membránou snadno. Výjimkou jsou např. výšechlorované bifenylly, které membránou snadno neprocházejí, i když jsou velmi lipofilní.

Většina organických kontaminantů je přijímána pasivní difúzí, kdy hlavní roli hraje, jak již bylo výše zmíněno, lipofilní charakter chemické látky. Některé organické látky jsou však slabými kyselinami nebo zásadami (ionizují se při vyšších nebo nižších hodnotách pH). Iontová forma neprochází poté membránou tak snadno, což znamená, že rychlost příjmu chemické látky závisí do značné míry také na hodnotě pH okolního prostředí. Iontová forma přes fázové rozhraní neprochází.

Anorganické kontaminanty v prvkové formě (např. Hg^0) mohou také difundovat buněčnými membránami, přičemž rychlost difúze bývá značně nižší ve srovnání s organickými lipofilními látkami, ale většina anorganických kationtů a aniontů prochází jinými cestami, při kterých membránové lipidy nehrají podstatnou úlohu. Pro přechod anorganických kontaminantů bylo navrženo několik modelů (**obrázek 2.7**):

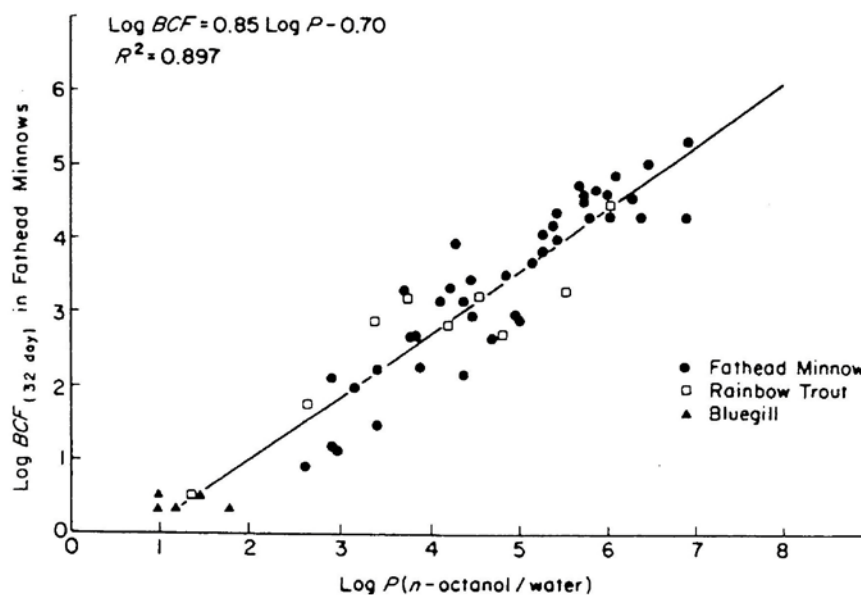


Obr. 2.7 Předpokládané mechanismy přechodu kovů buněčnou membránou (M je kov) [Metcalf]

- **model pórů (kanálků)** předpokládá, že kationty a anionty difundují, nebo jsou aktivně transportovány do nitra buněk kanálky (póry) tvořenými integrálními proteiny. Toto ale pravděpodobně není hlavní cesta pro příjem anorganických kontaminantů, protože tyto kanálky (póry) jsou většinou iontově specifické (Na^+ , Cl^-). V případě iontů Cd^{2+} a Pb^{2+} se předpokládá, že do jisté míry mohou být transportovány kanálky, kterými se normálně dostávají do buňky ionty Ca^{2+} ,
- **model nosiče** (angl. carrier) předpokládá, že ionty se váží (komplexují) s aminokyselinovými nebo proteinovými ligandy uvnitř membrány a tento komplex pasivně difunduje membránou,
- **model endocytózy** může být důležitým mechanismem v případě iontů vázaných na mikroskopické částice (např. Pb^{2+}).

Rozdělovací koeficienty chemických látek a příjem organismy

Pro snazší popis příjmu chemických látek organismy, nebo jejich kumulace v biotě se zavádí pojem **bioakumulační faktor**. Bioakumulační faktor je poměr koncentrace v organismu ke koncentraci v okolním prostředí (např. voda, sediment). V případě systému biota/voda se používá pojem **biokoncentrační faktor**. Bioakumulační faktor, resp. biokoncentrační faktor dobře koreluje u celé řady organických látek s hodnotami K_{ow} (srovnej kap. 2.1), jak je vidět na **obrázku 2.8**.



Obr. 2.8 Vztah mezi biokoncentračním faktorem a rozdělovacím koeficientem K_{OW} měřený pro organické kontaminanty u vybraných sladkovodních ryb [Metcalf]

Bylo zjištěno, že pokud se jedná o vysoce nepolární látky ($K_{OW} > 10^6$), nebo o látky s vyšší molekulovou hmotností, přestává tato korelace platit, což může být způsobeno buď silnou vazebnou afinitou takovýchto látek na částičky potravy, nebo mikroskopické částice ve vodě či ve vzduchu, anebo horší průchodností výšemolekulárních látek buněčnými membránami.

Poslední výzkumy ukazují, že některé organické polutanty jsou přijímány vodními organismy nejnárodněji přímo z vody, zatímco jiné chemické látky jsou snadněji přijímány potravou. Relativní důležitost těchto dvou cest zřejmě závisí na K_{OW} uvažovaných látek. Organické látky s $K_{OW} < 6$ jsou přednostně přijímány přímo z vody, zatímco u látek s $K_{OW} > 6$ je primární příjem potravou.

Je pravděpodobné, že pochod biozakoncentrování nastává výhradně u látek přijímaných potravou. Z důvodů, které nejsou ještě zcela prozkoumány, zvyšuje se v případě příjmu chemických látek potravou jejich koncentrace v každém kroku potravního řetězce (toto platí i po přepočtu na obsah lipidů). Podle konceptu fugacity by však toto nemělo platit (fugacitní kapacita lipidů zooplanktonu by měla být shodná s fugacitní kapacitou např. lipidů pstruhů). Jak již bylo zmíněno, zdá se, že rozhodujícím faktorem pro biozakoncentrování je délka potravního řetězce.

Vnější vlivy mohou měnit toxicitu chemických látek ovlivněním jejich příjmu. Jak již bylo uvedeno, jedním takovým faktorem např. u vodních organismů je pH okolní vody. Příjem látek, které se mohou ve vodním prostředí ionizovat, je rovněž ovlivňován obsahem solí ve vodě. Vyšší obsah solí zvyšuje obecně příjem látek. Vysvětlení spočívá v tom, že sladkovodní organismy neustále pumpují ionty dovnitř svého organismu a vylučují vodu. Tím se stane, že některé kationty a anionty se mohou dostat do organismu spolu s nezbytnými (esenciálními) ionty (např. Na^+ , Cl^-). Naproti tomu v mořské vodě vylučují organismy neustále ionty do okolního prostředí a nasávají velké množství vody, což může být právě cesta příjmu chemických látek.

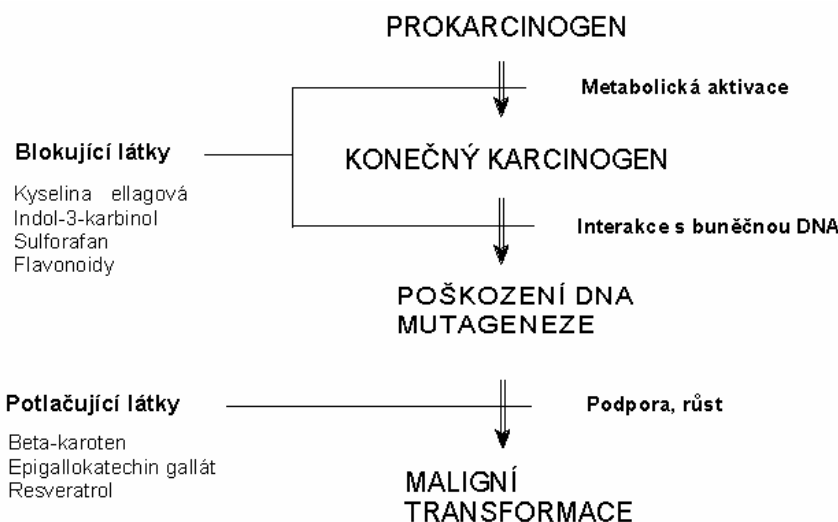
Metabolismus cizorodých látek v organismu

Procesy, pomocí kterých organismus metabolizuje cizorodé látky (xenobiotika), jsou enzymově katalyzované reakce I. a II. fáze.

Během reakcí fáze I podléhají cizorodé látky v organismu takovým reakcím, které je přeměňují na látky ve vodě více rozpustné a reaktivnější. Např. se vytvářejí deriváty nesoucí hydroxyskupinu. Dalšími funkčními skupinami mohou být epoxy-, SH, -COOH, -NH₂, -NHOH atd. Pochody fáze I jsou tzv. MFO reakce (mixed function oxidase) katalyzované enzymem cytochromem P-450, nacházejícím se nejvíce v endoplasmickém retikulu buněk v játrech obratlovců.

Působením dalších enzymů se k polární skupině vzniklé reakcí fáze I (není to ale pravidlem) připojí endogenní částice. Tato reakce fáze II se nazývá konjugační reakce a její produkty jsou většinou méně toxické než původní látky, méně rozpustné v tucích, lépe rozpustné ve vodě a snadněji odstranitelné z organismu. Hlavními konjugačními sloučeninami a hlavními enzymy katalyzujícími tuto reakci fáze II jsou glukuronidy (UDP glukuronyltransferasa), glutathiony (glutathiontransferasa), sírany (sulfotransferasa) a acetylderiváty (acetyltransferasa). Nejčastějšími konjugačními produkty jsou glukuronidy. Většina těchto dějů probíhá v játrech.

Trochu jiná situace je v případě látek mutagenních, kdy může docházet ještě k dalším interakcím, zejména s buněčnou DNA (viz **obr. 2.9**).



Obr. 2.9 Schéma karzinogeneze a působení vybraných biologicky aktivních látek z rostlin

Jestliže do buňky vnikne látka buď přímo karcinogenní, nebo prokarcinogen, dojde metabolickou aktivací k jeho přeměně na karcinogen, který interaguje stejně tak jako přímý karcinogen s buněčnou DNA. V této fázi mohou interakci zabránit některé biologicky aktivní látky z rostlin, např. flavonoidy, sulforafan (brokolice) atd. Jestliže přece jen dojde k poškození DNA a k rozvinutí mutagenese a k maligní transformaci, pak např. resveratrol a epigallokatechin-gallát mohou tomuto procesu zabránit, jak bylo zjištěno u buněčných modelů. Resveratrol je látka vyskytující se v zelenině a ovoci, ale nejčastěji bývá spojována s červeným vínem. Epigallokatechin-gallát je látka, která se ve větším množství vyskytuje v čaji, zejména zeleném. Látky s těmito účinky se označují jako přirozené antikarcinogeny.

2.5 Testy toxicity

Testy toxicity lze obecně provádět na třech úrovních: buněčných či tkáňových kultur, na úrovni organismu, či na úrovni biocenózy. Nejvíce rozšířenými testy v ekotoxikologii jsou: bakteriální bioluminiscenční test toxicity, stanovení inhibice pohyblivosti *Daphnia magna*, test fytoxicity na semenech hořčice bílé a test inhibice růstu chlorokokálních řas.

Bakteriální bioluminiscenční test toxicity (MICROTOX®)

Metoda využívá sledování změn produkce světla u bioluminiscenčních kmenů mořské bakterie druhu *Photobacterium phosphoreum*. Tato změna závisí na několika faktorech, které jsou v laboratorních podmínkách stabilizovatelné (teplota, obsah O₂, isotonicita, fyziologický stav).

Test slouží ke stanovení přítomnosti toxických a jiných látek působících negativně na bioluminiscenci daného druhu bakterie. Používá se na hodnocení

- průmyslových odpadních vod, vyčištěných i nevyčištěných, po dekantaci nebo filtraci (pokud je to nutné),
- odpadních městských (komunálních) vod, vyčištěných i nevyčištěných, po dekantaci nebo filtraci (pokud je to nutné),
- povrchových nebo podzemních vod,
- výluhů odpadů a výluhů ze skládek.

Lyofilizovaná kultura bakterií v ampulích se revitalizuje roztokem NaCl při 0 °C. Do měřicích zkumavek se po revitalizaci odměří stanovené množství testované substance (v roztoku – výluhu, jako koncentrační řada) a v přesných časových intervalech se přidá i revitalizovaná kultura. Suspenze se udržuje při 15 °C a při této teplotě se rovněž provádí měření na luminometru. Měření světelné emise se provádí v časech 0, 5, 15 a 30 minut. Pro vyhodnocení se používají hodnoty naměřené v čase 15 nebo 30 minut (dle příslušných metodik). Z výsledků se vypočítá inhibice svítivosti v testovaných koncentracích v porovnání s kontrolou, ve které je pouze roztok NaCl (viz **tab. 2.4**)

Tab. 2.4 Doporučené hodnocení toxicity neředěného vzorku

Inhibice (%)	Stupeň toxicity	Slovní vyjádření
$I < 10$	1	netoxický nebo slabě toxický
$10 < I < 50$	2	toxický
$50 < I$	3	silně toxický

Stanovení inhibice pohyblivosti *Daphnia magna* Straus dle ISO 6341

Metoda spočívá ve stanovení koncentrace škodlivé látky na počátku testu, která za 24 hodiny imobilizuje 50 % exponovaných jedinců *D. magna* za podmínek definovaných metodou. Tato koncentrace, známá jako účinná počáteční inhibiční koncentrace, se označuje

24EC(I)₅₀. Test se vyhodnocuje tak, že po jeho ukončení se v nádobách spočítají mobilní jedinci.

Jako testovací organismus se používají dafnie, *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*; hrotnatka velká), a to nejméně třetí generace získaná acyklickou partenogenezí za speciálních chovných podmínek. Původní jedinci se mohou získávat odchycem v přírodě.

Do série nádob se odměří testovaný roztok tak, aby byla vytvořena koncentrační řada. Do nádob se vnesou jedinci *Daphnia magna* v počtu nepřekračujícím 20 jedinců na nádobu a 5 jedinců na 10 ml. K testovaným roztokům se připraví kontrolní skupina v ředící vodě. Během testu, který trvá 24 hodiny (v odůvodněných případech i 48 hodin) se v nádobách udržuje teplota 20±1 °C. Po ukončení testu se v nádobách počítají mobilní jedinci. Dafnie, které se nerozplavou do 15 sekund po mírném zamíchání nádobou, jsou považovány za imobilizované, i když dosud pohybují částmi těla. K vyhodnocení testu se určí všechny koncentrace, které způsobují 0–100% imobilizaci dafnií. Zároveň se zaznamenávají i případné změny v chování.

Test fytotoxicity dle OECD 208

Test spočívá v kultivaci semen hořčice bílé (*Sinapis alba*) na podložkách nasycených roztoky zkoušené látky ve srovnání s kulturou, která roste na podložce s ředící vodou. Protože se pracuje s velkým počtem semen a růst kořenů je již projevem chronického toxického účinku, je možné tento test používat k hodnocení vlivu na růst kořenů dvouděložných rostlin.

Výchozí roztok se naředí ředící vodou na koncentrační řadu. Filtrační papír o velikosti dna Petriho misky se navlhčí 10 ml testovaného roztoku. Na navlhčený papír se klade 50 semen s klíčivostí vyšší než 95 %. Po inkubaci po dobu 72 hodin se měří délka kořínků v jednotlivých miskách a zaznamenávají se také nevyklíčená semena, která se do výpočtu zahrnují jako nulové délky. Pokud semeno vyklíčí, ale nemá kořínek, je rovněž započítáno jako nulová délka.

Test inhibice růstu chlorokokálních řas dle ISO 8692

Metoda spočívá v kultivaci (po několik generací) monospecifických řasových kmenů v médiu, které obsahuje testovanou látku v různých koncentracích. Řasová kultura se v těchto médiích inkubuje minimálně 72 hodiny. Inhibice se hodnotí jako redukce růstu nebo růstové rychlosti v poměru ke kontrolní skupině.

V testech se používá jeden z následujících druhů sladkovodních chlorokokálních řas:

- a) *Scenedesmus subspicatus* Chodat
- b) *Selenestrum capricornutum* Printz

Před vlastním provedením testu se pomnoží řasová kultura na růstovém médiu a připraví se tak řasové inokulum pro test. Z testované látky se připraví roztoky o různých koncentracích, do kterých se přidává vypočítaný objem inokula tak, aby počáteční koncentrace buněk byla cca 12.000 buněk. Skutečná počáteční koncentrace se změní. Zazátkované testovací nádoby s testovanou látkou a inokulem se inkubují při teplotě 23±2 °C za stálého osvětlení bílým světlem o intenzitě min. 4000 luxů. Každých 24 hodin se počet buněk měří Bürkerovou komůrkou. Kritériem testu je patnáctinásobný nárůst kontrolní skupiny.

Amesův test

Amesův test slouží k detekci mutagenních látek v komplexních směsích. Využívá upravené kmeny bakterie *Salmonella typhimurium* TA 98 nebo TA 100 s defektním genem pro biosyntézu aminokyseliny histidinu – kmeny nedovedou syntetizovat histidin a na půdě bez této aminokyseliny proto nerostou. Přidáme-li do růstového media mutagenní látku, zvyšuje se výskyt zpětných mutací a vznikají kolonie bakterií, které histidin opět syntetizují a na půdě bez něj rostou. Průkazně zvětšený výskyt revertovaných kolonií ukazuje na mutagenní účinek a jejich počet může být mírou tohoto účinku. Vztáhneme-li jejich počet ke kontrole, musí být v případě mutagenního účinku podíl větší, anebo roven dvěma

$$R_t/R_c \geq 2$$

R_t počet kolonií revertantů ve vzorku

R_c počet kolonií revertantů v kontrole

a musí být zřejmý vztah dávka-účinek, což znamená, že se zvyšující dávkou se musí zvyšovat úměrně i výše uvedený podíl. Zajímavá vlastnost Amesova testu rozšiřující možnosti zkoumání chemických látek spočívá v metabolické aktivaci nepřímých mutagenů *in vitro* přidáním mikrosomální frakce S9 z krysích jater do vzorku. Vedle kmenů TA 98 a TA 100 se používají kmeny YG 1041 a YG 1042, které jsou citlivější na nitroderiváty polycyklických aromatických uhlovodíků. Kmeny YG byly připraveny z kmenů TA zavedením plasmidu nesoucího geny pro produkci enzymu acetyltransferasy a nitroreduktasy.

Amesův test se využívá rovněž pro stanovení antimutagenní aktivity (inhibice mutagenity) chemických látek, zejména přírodních antioxidantů. V tomto případě se ke vzorku buď přímého mutagenu (2-nitroso-2-methylmočovina), nebo nepřímého mutagenu (aflatoxin B1, resp. 2-amino-3-methyl-3H-imidazo-(4,5-f)chinolin) přidá testovaná látka. U nepřímých mutagenů se musí ještě přidat metabolický aktivátor S9. Stupeň inhibice mutagenity (I) se vypočítá podle vztahu:

$$I(\%) = 100 - ([R_t (\text{test. vzorek} + \text{mutagen}) / R_t (\text{mutagen})] \times 100)$$

R_t počet kolonií revertantů

Hodnotící stupnice inhibice

0–20	negativní
20–40	slabě pozitivní
40–60	pozitivní
60–90	silně pozitivní
90 a více	pravděpodobná toxicita

SOS chromotest

Ph. Quillardet z Pasteurova ústavu v Paříži publikoval v roce 1982 se spolupracovníky tzv. SOS chromotest, který využívá schopnosti bakterií *Escherichia coli* specificky odpovídat na poškození DNA, a to tak, že dochází k indukci SOS reparačního systému. Přitom se uvolní enzym β -galaktosidasa, jejíž množství se měří spektrofotometricky (absorbance při 420 nm)

a je úměrné koncentraci mutagenní látky. Při testu je potřeba měřit ještě aktivitu alkalické fosfatasy, aby se korigovala možná inhibice proteosyntézy způsobená testovanou látkou. Poměr absorbancí je hodnota R, která se podělí hodnotou R₀ pro slepý pokus. Získaná hodnota I_f

$$I_f = R_n/R_0$$

se nazývá indukční faktor dané látky.

3. KONTAMINANTY A POLUTANTY

Jako **kontaminanty** se v širším pojetí označují znečišťující složky, zejména chemické sloučeniny, mikroorganismy a jejich metabolity (např. mykotoxiny) a látky radioaktivní. V užším pojetí je tento termín používán v chemii potravin pro cizorodé látky kontaminující, které se dostávají do potravin a nejsou vhodné pro lidskou výživu. Patří sem např. rezidua pesticidů, hormonů a antibiotik ze zemědělské výroby, složky obalů migrující do potravin a další látky. **Xenobiotika** jsou látky, které vesměs nejsou přirozené a do biosféry se dostávají z různých lidských činností (srovnej kap. 2.3).

Polutanty jsou látky vytvořené lidskou činností, které jsou při určité dávce nebo době působení škodlivé člověku, zvířatům, zemědělským plodinám či přírodním ekosystémům. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2, charakter škodlivosti závisí na povaze polutantu, postiženém organismu, dávce, délce expozice a dalších faktorech a může se projevit jako akutní či chronická toxicita, či jako snížení produkce. Polutanty se vyskytují ve vzduchu, vodě, půdě a potravinách. Patří sem např. těžké kovy, oxidy síry a dusíku, polycyklické aromatické uhlovodíky.

Mezi kontaminanty a polutanty není ostrá hranice a oba pojmy se často používají současně pro charakteristiku určité látky či skupiny látek. Častým obecným termínem **škodlivina** (noxa, angl. harmful či noxious substance) se označuje látka, která při styku s lidským organismem může vyvolat nemoci nebo odchylky zdravotního stavu jak během styku s ní (akutně), tak i po delším časovém intervalu života současné i budoucí generace.

V této kapitole budou popsány soudobé nejzávažnější škodliviny, které se vyskytují ve více složkách životního prostředí a vstupují do potravních řetězců. Plynné anorganické i organické polutanty atmosféry budou uvedeny v kapitole 4, nežádoucí látky charakteristické pro vodu v kapitole 5 a pro půdu v kapitole 6.

Jednotlivé složky životního prostředí jsou různorodé co do výskytu, možností transportu i rizik polutantů. Schématické srovnání je uvedeno v **tabulce 3.1**.

Tab. 3.1 Srovnání ovzduší, vody a půdy jako médií pro polutanty [podle Francise, 1994]

	Ovzduší	Voda	Půda
Výskyt živých organismů	+	++	+++
Transport polutantů co do vzdálenosti	+++	++	+
Transport polutantů co do hmoty	+	+++	++
Rezervoár polutantů	+	+++	+
Vyrovnanost obsahů v globálním měřítku	+++	++	+
Riziko pro lidskou populaci	+	+++	+++

Pozn.: + ... nejnižší účinnost, +++ ... nejvyšší účinnost

3.1 Anorganické kontaminanty a polutanty

Těžké kovy

Termín těžké kovy (angl. heavy metals) je používán z různých hledisek. Z fyzikálního hlediska se jedná o kovy o měrné hmotnosti $>4,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Pro naše účely však jde o hledisko biologické, které se zajímá o biologicky účinné kovy včetně tzv. lehkých (jako je např. hliník) a polokovy (zejména arsen a selen). Pro všechny tyto prvky se používá vžitý, i když nepřesný souhrnný termín těžké kovy (**TK**). Nejběžněji sledovanými kovy jsou v abecedním pořadí Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb a Zn. Podrobné informace o biologicky významných kovech a jejich sloučeninách v ŽP lze získat např. z publikací BENCKA *et al.* (1995), či MERIANA (1991).

Kontaminace jednotlivých složek životního prostředí těžkými kovy vzrůstá v důsledku rostoucí produkce a spotřeby jak tradičně užívaných kovů, tak těch, které jsou v rychle rostoucí míře aplikovány v moderních technologiích. Těžké kovy nejsou na rozdíl od většiny organických látek v biologických systémech degradovány a hromadí se v povrchových vrstvách půdy a v sedimentech toků a vodních nádrží. Část se mikrobiální činností methyloje (zejména rtuť, olovo a cín) a jejich toxicita podstatně vzrůstá. TK mohou vstupovat do různých článků potravních řetězců.

Mezi *cesty znečištění* ŽP těžkými kovy patří zejména:

- větrná eroze polymetalických odpadů ze skládek u kovohutí,
- prach z pyrolytických hutních procesů,
- průsak do podzemních vod při loužicích procesech těžby rud,
- spalování uhlí, především hnědého,
- odpadní vody z galvanizoven (Ni, Cr, Cd, Zn aj.), koželužen (Cr), brusíren skla (Pb), složišť popílku,
- průmyslová hnojiva spolu s okyselováním půd, které vede ke zvýšené využitelnosti TK pro rostliny.

Obecně nastávají ekotoxikologické problémy tam, kde dochází k dlouhodobému porušení geochemické rovnováhy působením antropogenních faktorů.

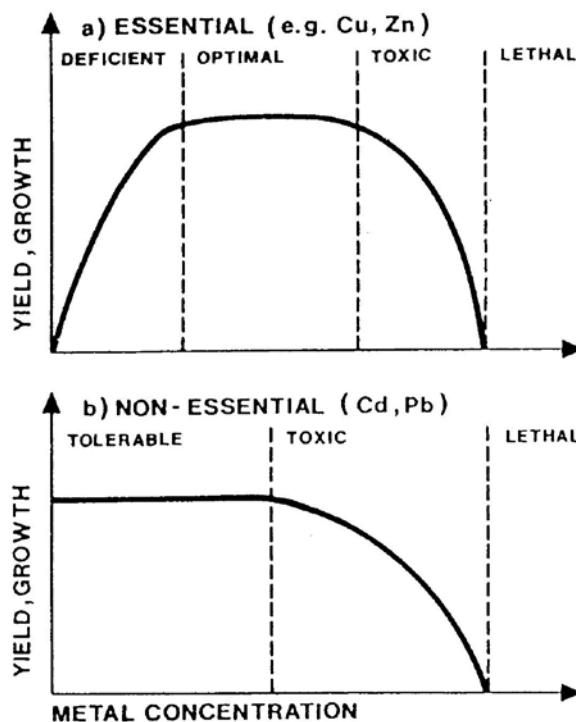
Z toxikologického hlediska je třeba se zmínit obecněji o stopových prvcích (mikroelementech, angl. trace elements). Tak se označují prvky, které se vyskytují v biologických materiálech v tak nízkých koncentracích, že je nebylo možné stanovit dřívějšími analytickými metodami. Hranicí pro zařazení mezi stopové prvky je v potravinách vesměs obsah do 50 mg.kg^{-1} . Stopové prvky se mohou členit z hlediska lidského zdraví na:

- esenciální - Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr a Sn,
- pravděpodobně esenciální - Ni, F, Br, As, V, Cd, Ba a Sr,
- neesenciální - těch je 20–30, ale s vývojem poznání mohou být přeřazeny - Al, Sb, Hg, Ge, Si, Ag, Au, Pb, Bi, Ti a další,
- toxické - As, Cd, Pb a Hg.

Soudobé české hygienické limity (vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR č. 305/2004 Sb.) se týkají celkového obsahu kovů a jsou odstupňovány v souladu s podílem určitých skupin potravin ve spotřebním koši. Nejvyšší přípustné koncentrace TK jsou stanoveny i pro půdy, vody, krmiva aj.

3.1.1 Ekotoxikologie rizikových kationtů

Většina toxických kationtů je nazývána těžkými kovy. Termín kov popisuje prvek, který je dobrým vodičem elektriny a má další fyzikální vlastnosti příslušející této skupině látek (např. tepelnou vodivost, tažnost atd.). Termín těžké kovy byl vysvětlen již výše a většinou se používá pro kovy, které jsou vysoce toxické a v periodické tabulce mají atomová čísla 22–34 a 40–52. Mezi škodlivé kationty se zahrnují jak kationty toxické, tak za určitých okolností i kationty netoxické. Rozdíl spočívá, jak je ukázáno na **obrázku 3.1**, v rozdílné reakci organismu na nízké, střední a vysoké dávky těchto kationtů.



Obr. 3.1 Biologická odezva na různé koncentrace esenciálních a toxických kationtů [Metcalf]

NIEBOER a RICHARDSON [8] seřadili toxické kovové kationty do tří základních skupin podle jejich relativní toxicity, jejich afinity k biomolekulám a na základě jejich kovalentního indexu, což je součin poloměru iontu a jeho elektronegativity.

Kationty skupiny A	Kovalentní index	<1,75
Hraniční kationty	Kovalentní index	1,75–3,4
Kationty skupiny B	Kovalentní index	>3,4

- 1) **Kationty skupiny B** se vyznačují afinitou k atomům síry a dusíku. Tyto kationty jsou většinou pro organismy nejtoxičtější. Mohou se vázat do aktivních center enzymů, vázat se na proteiny membrán a vytěšňovat esenciální kovy z metaloproteinů. V některých případech (Hg, Pb) mohou být biologicky methylovány na lipofilní organokovové sloučeniny.

- 2) **Kationty skupiny A** mají afinitu k atomu kyslíku a zahrnují většinu esenciálních kovů jako např. Na, Ca, Mg a K. Tyto kationty nejsou obecně toxické, pokud se jejich koncentrace nedostane na takovou úroveň, kde může vážně ohrozit buněčnou homeostázi (např. porucha iontové regulace).
- 3) **Hraniční kationty** leží svojí afinitou k atomům síry, dusíku nebo kyslíku mezi kationty skupiny A a B. Jsou to zejména Cd, Fe, Zn a Ni. Mechanismus jejich toxicity spočívá většinou ve schopnosti vytěsnit kationty skupiny A nebo jiné hraniční kationty (Zn) z metaloproteinů. Tyto kationty jsou obvykle méně toxické než kationty skupiny B, ale mnohem toxickejší než kationty skupiny A.

Pořadí toxicity výše uvedených kationtů v organismech klesá obvykle v řadě:



jak je zřejmé z **tabulky 3.2**.

Tab. 3.2 Pořadí toxicity kovových kationtů pro různé organismy

Organismus	Pořadí toxicity
Řasy	Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Ni > Co > Mn B B hraniční
Kvetoucí rostliny	Hg > Pb > Ag > Cu > Cd > Ni > Co > Mn > Zn B B B B hraniční
Červi kroužkovci	Hg > Cu > Zn > Pb > Cd B B hran. B hraniční
Ryby	Ag > Hg > Cu > Pb > Cd > Al > Zn > Ni > Cr B B B B hran. A hraniční
Savci	Ag > Hg > Cd > Cu > Pb > Zn > Ni > Fe > Al B B hran. B B hraniční A

V další části této kapitoly budou probrány vybrané těžké a toxické kovy v abecedním pořádku.

Arsen

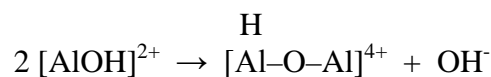
Arsen se nachází v zemské kůře v průměrné koncentraci 2–5 mg.kg⁻¹. Vzhledem k tomu, že je v periodické soustavě prvků ve stejném sloupci jako fosfor, je s ním isomorfní a doprovází ho jako složka fosfátových minerálů. Před 2. světovou válkou byl arsen součástí mnoha pesticidů. Dalším zdrojem arsenu je těžba a zpracování některých kovů, jako např. mědi, zlata a olova, kde se akumuluje v odpadních materiálech. Do životního prostředí se dostává z následujících zdrojů:

- těžba a zpracování fosfátových minerálů,
- těžba mědi, zlata a olova,
- nečistoty v detergentech obsahujících fosfáty,
- nečistoty ve fosfátových hnojivech, zejména superfosfátu,
- insekticidy (např. arseničnan olovnatý a vápenatý),
- herbicidy (např. arseničnan sodný).

Arsen může nahrazovat za určitých okolností fosfor v biomolekulách (fosfolipidy, enzymy) a tím působit toxicky na organismy. Bakteriální společenstvo v sedimentech je schopno sloučeniny arsenu methylovat, primárně vzniká kyselina dimethylarsinová.

Hliník

Hliník v životním prostředí, zejména ve vodním ekosystému, se dostal do centra pozornosti v souvislosti s problematikou okyselování jezer, ve kterých jeho koncentrace může dosáhnout až $700 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Geochemie hliníku je velmi složitá. Hliník se primárně vyluhuje z půd a z geologických ložisek, ve kterých je přítomen ve formě alumosilikátů vápenatých. Ve vodě vytváří hliník nejčastěji různé hydroxykomplexy obtížně rozpustné při pH vyšším než 5,5, v neutrálním prostředí má hliník tendenci se srážet. Při $\text{pH} < 5,5$ převažuje ve vodách kation Al^{3+} , který je rozpustný a toxický pro vodní organismy. Nicméně i při těchto nízkých hodnotách pH má hliník tendenci tvořit časem dlouhé kationtové polymery, které jsou netoxické:



Znamená to, že hliník, právě díky svému chemismu, je toxický pouze v kyselém prostředí, a to většinou pouze na jaře, kdy kyselé vody z jarního tání obsahují větší koncentrace hliníku, které mohou negativně ovlivnit počáteční vývojová stadia různých vodních organismů, které se právě touto dobou ve vodě vyskytují.

Hliník byl také často citován v souvislosti s Alzheimerovou chorobou, a to proto, že v mozkových tkáních pacientů trpících touto chorobou byl nacházen ve vysokých koncentracích. Hliník se údajně dostával do organismu z hliníkového nádobí, obalů apod. V současné době bylo prokázáno, že vyšší obsah hliníku v mozkových tkáních je nezávislý na jeho příjmu a je způsoben biochemickými změnami vyvolanými výše zmíněnou chorobou.

Kadmium

Kadmium je relativně vzácný prvek (67. místo v pořadí podle četnosti výskytu), ale s významnými toxikologickými vlastnostmi. Kadmium je toxické především proto, že má podobné chemické vlastnosti jako zinek, který je důležitým esenciálním prvkem. Kadmium může být přijímáno buněčnými membránami stejným mechanismem jako Zn, může být transportováno v organismu podobným způsobem jako Zn a nakonec může nahrazovat tento kov v různých životně důležitých proteinech.

Kadmium je isomorfní se Zn a doprovází jej v rudách. Hlavní zdroje znečištění životního prostředí kadmiem jsou následující:

- **těžba a úprava rud,**
- **pokovování kadmíem,**
- **výroba nikl-kadmiových baterií,**
- **elektronický průmysl** (fotovoltaické články),
- **průmysl plastických hmot** (stearan kademnatý jako stabilizátor plastických hmot),
- **spalování fosilních paliv** (uhlí až $2 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ Cd}$, oleje do $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$),
- **hnojení minerálními hnojivy** (superfosfát do $170 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ Cd}$).

Kadmium je přijímáno přes buněčné membrány nosičovým mechanismem (viz **obr. 2.8**). Existují důkazy, zejména u rostlin, že aktivní cesty pro příjem iontů vápníku mohou být také cestami pro příjem kadmia. Jestliže se kadmium dostane do organismu, může se vázat na speciální proteiny, tzv. metaloproteiny, resp. metalothioneiny. Tyto proteiny, které se vyskytují u mnoha obratlovců, ale i bezobratlých, jsou nízkomolekulární látky (6000 až 7000 Da) obsahující větší počet molekul aminokyseliny cysteinu, které se nacházejí většinou v játrech, ledvinách, ale i v krvinkách. Vyšší hladina Zn, Cd a Hg může indukovat tvorbu metaloproteinů. Jestliže se kadmium naváže na metaloproteiny (většinou v játrech), sníží se jeho akutní toxicita, ale v organismu dochází k transportu komplexu Met–Cd do ledvin, kde se může kadmium uvolnit. Vyšší koncentrace kadmia v ledvinách vyvolá u obratlovců jejich poškození (nefrotoxicita).

Měď

Měď může vstupovat do životního prostředí z následujících zdrojů:

- **těžba rud**

Těžba měděných rud (spolu s rudami niklu a olova) se projevuje průnikem solí mědi do technologických vod, resp. až do podzemních vod. Vyluhování toxických kovů, a tedy i měďnatých solí, je způsobeno rozkladem siřných rud společným působením vody, kyslíku a specifických bakterií za vzniku kyseliny sírové, která vyluhuje toxické kovy z hornin.

- **úprava rud (slévárenské technologie)**

Při nedokonalých technologických procesech se měď ve formě mikroskopických částic nebo polétavého prachu dostává buď do atmosféry, nebo do vodního prostředí.

- **průmyslové odpadní vody,**
- **městské splaškové vody,**
- **popílek ze spaloven,**
- **algicidy** (prostředky pro potlačování řas).

Měď vykazuje primárně toxicitu pro rostliny, hlavně ve vodních ekosystémech a její toxicita závisí zejména na těchto faktorech:

- koncentraci měďnatých kationtů (závisí na pH, vyšší koncentrace při nižším pH),
- alkalitě. Uhličitanová alkalita snižuje toxicitu, protože dochází ke tvorbě uhličitanových komplexů,

- obsahu huminových látek, které rovněž vytvářejí komplexy a snižují tedy toxicitu,
- tvrdosti vody, zejména obsahu iontů vápníku, které ovlivňují toxicitu mědi z fyziologických důvodů. Ionty vápníku se mohou kompetitivně vázat na proteiny buněčných membrán a tím omezovat transport iontů nejen mědi, ale i jiných kovů.

Příjem mědi sladkovodními a mořskými organismy probíhá jako u většiny dalších kovů (výjimkou jsou organokovové sloučeniny, např. dimethylrtuť), tzn., že nedochází k bioakcentraci při přechodu do vyšších trofických úrovní. Ve skutečnosti však mají organismy nižší trofické úrovně vyšší obsahy mědi ve svých tkáních, což je způsobeno zejména tím, že tyto organismy nemají mechanismy na vylučování mědi, dále způsob přijímání potravy filtrací vede k příjmu mikroskopických částic s navázaným kovem (v tomto případě Cu) a konečně se může rovněž měď vázat na vápenité skořápky nižších organismů.

Jak již bylo výše uvedeno, je měď esenciální prvek, ale jen při velmi nízkých koncentracích. U většiny organismů esenciálnost spočívá v tom, že působí jako kofaktor při enzymatických reakcích, což znamená, že ačkoliv se přímo těchto reakcí nezúčastňuje, pomáhá udržovat enzymy a substráty ve správné konformaci a tím umožňuje průběh příslušné reakce. Průměrná denní potřeba mědi činí u člověka 2–4 mg. Pro ilustraci jsou v **tabulce 3.3** uvedena množství mědi v běžných potravinách.

Tab. 3.3 Průměrný obsah mědi v potravinách (mg ve 100 g jedlého podílu)

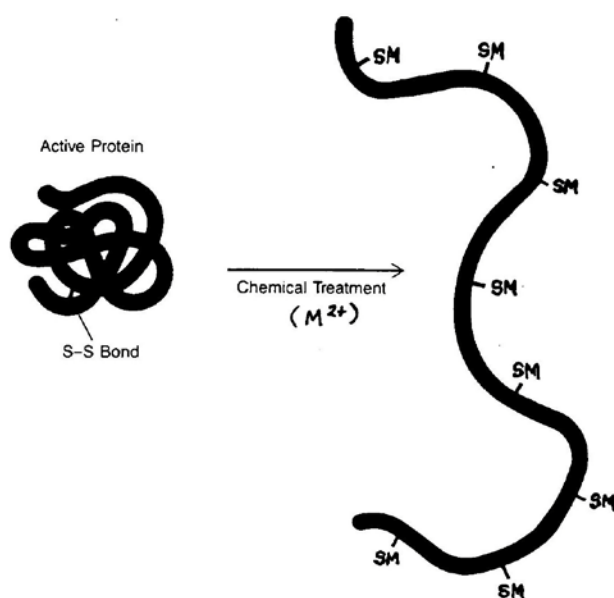
maso vepřové, hovězí	0,05	játra vepřová	6,40
játra hovězí	2,60	ledviny vepřové	0,20
ledviny hovězí	0,40	treska, sled', losos, mušle	0,25
ústřice	2,50	žloutek vaječný	0,35
bílek vaječný	0,15	mléko plnotučné	0,01
tvaroh	0,01	pšenice (zrno)	0,65
žito (zrno)	0,50	rýže (neleštěná)	0,24
rýže (leštěná)	0,13	broskev, grapefruit	0,01
jablko, hruška, třešně, angrešt	0,06	meruňka, ostružina, jahoda	0,11
citron	0,31	šípky	1,80
brambory	0,12	ořech lískový	1,30

Měď je rovněž nezbytná pro některé bezobratlé (např. korýši, měkkýši), a to jako složka hemocyaninu, což je pigment, vázící kyslík v hemolymfě. Hemocyanin se strukturně podobá hemoglobinu, centrální atom železa je však nahrazen mědí. Hemolymfa s tímto dýchacím pigmentem má jasně modrou barvu.

Pro většinu organismů je ale měď toxická, obvykle se podle toxicity řadí hned za rtuť a olovo. U suchozemských živočichů včetně člověka se ale měď neuvažuje jako toxický prvek, protože se špatně resorbuje ze zažívacího traktu. Pouze v případě expozice jiným způsobem by se dalo uvažovat o její toxicitě. U vodních organismů, např. ryb, procházejí ionty Cu^{2+} snadno žábry. Rovněž u rostlin prochází měď snadno povrchovými vrstvami (kutikulou)

a snadno vytěsňuje ionty např. Mg^{2+} a Zn^{2+} z metaloproteinů důležitých pro funkci rostlin. Měď rovněž snadno vytěsňuje ionty Mg^{2+} z molekuly chlorofylu, což má za následek sníženou rychlost fotosyntézy a růstu rostlin. Zvláště citlivé jsou řasy a lišejníky.

Měď patří do skupiny toxických kationtů, které mají zvýšenou afinitu k atomům dusíku a síry. Vedle mědi sem patří rtuť, olovo, zlato a stříbro. Jedním z mechanismů toxicity těchto kovů je to, že se snadno váží na aminokyseliny, zejména na aminokyseliny obsahující síru (cystein), nebo aminokyseliny mající další aminoskupinu v řetězci (lysin). Skupina $-SH$ (sulfhydrylová) je zvláště důležitá, protože umožňuje síťování peptidů a proteinů a tím udržování katalyticky aktivní konformace např. enzymů. Jestliže se na tuto skupinu, nebo na disulfidickou skupinu $-S-S-$ naváže kov, dojde ke změně konformace enzymu a k inhibici důležitých životních funkcí u rostlin a živočichů (**obrázek 3.2**).



Obr. 3.2 Efekt vazby kationtů kovů s afinitou k $-S-S-$ vazbě na konformaci enzymů [Metcalf]

Jestliže shrneme ekologické efekty mědi, můžeme říci, že suchozemské a vodní organismy se velmi liší v jejich citlivosti vůči mědi. Citlivost organismů, a tedy toxicita mědi je dána zejména tím, zda organismy mohou měď přijímat, zda mají vylučovací mechanismy, nebo zda mají citlivý enzymatický systém. Hlavním výsledným efektem toxického účinku mědi, ale i ostatních toxických kovů v životním prostředí, je redukce druhové biodiverzity.

Olovo

Ačkoliv přírodní geochemické procesy vnášejí do globálního životního prostředí cca 180 000 tun olova ročně, za globální ekotoxikologické problémy spojené s výskytem olova byly odpovědné následující vstupy (v % z celkových emisí olova v době masového používání tetraethylolova):

- těžba a úprava železných a neželezných rud (30 %),
- spalování uhlí a topných olejů (4,5 %),

- **spalování odpadů a dřeva** (1 %),
- **různé jiné zdroje** (např. nátěry, baterie atd. 3,5 %),
- **spalovací motory** (61 % před rokem 1989).

Počátek používání tetraethylolova jako antidetonátoru pro benzinové motory se datuje od roku 1923. Od této doby stoupala hladina olova v atmosféře, v suchozemském a vodním ekosystému. Počítá se, že každý automobil spalující benzín s přídavkem tetraethylolova emitoval do atmosféry cca 1 kg olova za rok, a to ve formě chlorobromidu olova, který byl vázán na prachové částice. To znamená, že ekotoxikologický efekt olova byl lokalizován na městskou zástavbu, ze které však může docházet k atmosférickému transportu. Vyšší hladina olova ve vodním ekosystému zase ukazuje na těžební aktivity v blízkém okolí. Olovo se kumuluje v sedimentu, kde může podléhat mikrobiální methylaci na organoolovnaté sloučeniny. Tato methylace je však pomalejší než u rtuti. Soli olova se rozpouštějí ve vodě za tvorby kationtu Pb^{2+} a tento proces je závislý na pH. Organické a anorganické ligandy přítomné ve vodě a schopné vytvářet s olovem komplexy, mohou významně snižovat obsah toxických volných iontů.

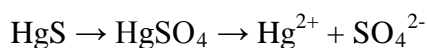
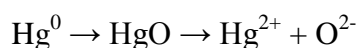
Olovo, společně s mědí a rtutí, má afinitu k atomům síry a dusíku, což vede, jak již bylo dříve uvedeno, k ovlivnění funkce některých enzymů. Olovo má tendenci se kumulovat v kostní dřeni a tím snižovat tvorbu červených krvinek, což může vést až k anémii. Příčinou je inhibice enzymů katalyzujících syntézu hemu.

Rtuť

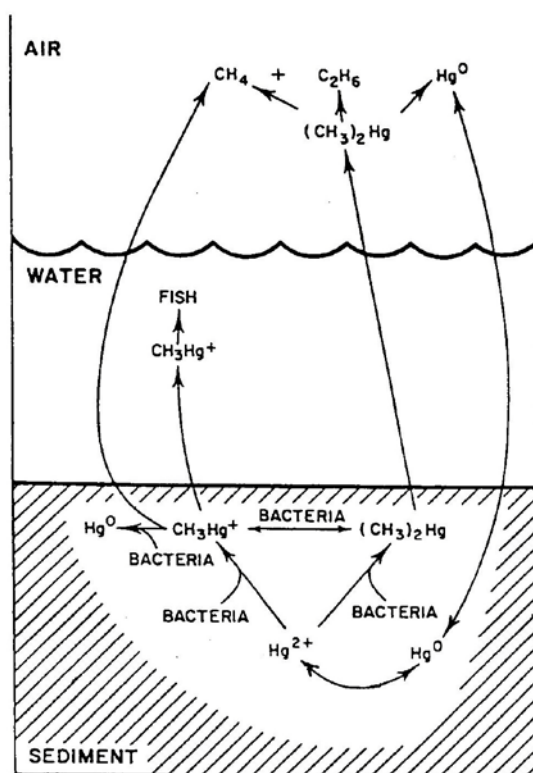
Rtuť vstupuje do životního prostředí z následujících zdrojů:

- **geochemické zdroje:** v zemské kůře se nacházejí ložiska kovové rtuti a siřníku rtuťnatého, ze kterých se může rtuť dostávat do životního prostředí, poněkud jako kovová rtuť do atmosféry,
- **průmyslová výroba.** Výroba acetaldehydu a vinylchloridu (ve většině států postupy používající sloučeniny rtuti jako katalyzátory byly zakázány). Nejznámější případ takovéto kontaminace životního prostředí se odehrál v zálivu Minamata (Japonsko) v šedesátých letech. Výroba chloru a alkalických hydroxidů.
- **nátěry,**
- **farmaceutické preparáty,**
- **zemědělství:** organortuťnaté sloučeniny se stále používají v některých státech jako mořidla obilí (např. fenylmerkuriacetát), v ČR zakázány od konce 80. let,
- **spalování fosilních paliv:** uhlí a ropa obsahují různá množství rtuti a jejich spalováním se rtuť uvolňuje do atmosféry. Roční úroveň emisí z těchto zdrojů činí přibližně 5 tisíc tun.

Rtuť podléhá ve vodním prostředí komplexnímu biogeochemickému cyklu. Anorganická rtuť je velmi špatně rozpustná ve vodě a rychle se váže na částičky sedimentu, kde se vyskytuje jako Hg^0 (aerobní sediment), nebo HgS (anaerobní sediment). Obě tyto formy mohou být chemicky oxidovány podle následujících reakcí (první reakce je mnohem rychlejší):



Rtuťnaté kationty mohou být methylovány anaerobními bakteriemi několika rodů v sedimentech a mohou vytvářet monomethylrtuť (CH_3Hg^+) nebo dimethylrtuť ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Tyto formy jsou mírně rozpustné ($1\text{--}2\ \mu\text{g.l}^{-1}$) a dostávají se tak do vodního sloupce. Při vyšším pH se tvoří více dimethylrtuti a vzhledem k její těkavosti se dostává snadno do atmosféry. V neutrálních, nebo mírně kyselých podmínkách převažuje monomethylrtuť, která zůstává v nízkých koncentracích ve vodě. Protože je monomethylrtuť relativně lipofilní, dochází k jejímu rozdělování do bioty a je zakoncentrována v potravním řetězci. Dimethylrtuť se uvolňuje do atmosféry a je vyměňována s troposférou, ve formě srážek se dostává do vodního a terestrického prostředí. Fotolýzou dimethylrtuti vzniká elementární rtuť (obrázek 3.3).



Obr. 3.3 Biogeochemické cykly rtuti a její osud v životním prostředí [Metcalf]

Téměř všechna rtuť nalezená v rybách a v ichtyofágních ptácích z kontaminovaných oblastí je ve formě methylrtuti (80–100 %). Naproti tomu u mořských savců (tuleni, kytovci) s větším obsahem rtuti bylo zjištěno, že téměř všechna rtuť je anorganická, což znamená, že tito rybami se živící savci mohou demethylovat organortuťnaté sloučeniny (pravděpodobně v játrech) a ukládat rtuť v anorganické formě.

Rtuťnatý kation, stejně jako kationty mědi a olova, patří ke kationtům s afinitou k atomům síry a dusíku a proto se snadno váže na aktivní místa proteinů, anebo vytěsňuje esenciální kationty z metaloproteinů.

Toxicita rtuti se mění v závislosti na její formě. Anorganická rtuť špatně prochází bariérou představovanou krevním řečištěm, nevstřebává se rovněž ani placentou, ani mozgovými tkáněmi, takže toxický účinek se nejvíce projevuje u ledvin a jater. Rtuť se váže snadno na atomy síry membránových proteinů a tím mění transport esenciálních iontů a cukrů a mění buněčnou osmoregulaci, což vede ve svém důsledku k odumírání buněk jater a ledvin.

Organické sloučeniny rtuti procházejí velmi snadno do mozgových tkání, zárodku a vajec. V případě otravy organortuťnatými sloučeninami dochází k neurologickým poruchám, což může být histopatologicky pozorováno jako nekróza neuronů. U ptáků je vysoká koncentrace rtuti doprovázena snížením počtu kladených vajec, omezeným líhnutím mláďat spolu s jejich vysokou úmrtností. Přesný mechanismus účinku rtuti v těchto případech není znám, ale vědci se domnívají, že dochází k vyřazení důležitých enzymů z činnosti.

3.1.2 Ekotoxikologie rizikových aniontů

Dusičnany

Téměř polovina světové populace využívá vodu z podzemních zdrojů (studní a pramenů), která může být do značné míry kontaminována dusičnany ze zemědělství (odpady z chovu dobytka, hnojení dusíkatými hnojivy, zavlažování). U nás existovalo od r. 1959 jediné kritérium, a sice, zda je voda vhodná pro kojence (limit $15 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Vyhláška 252/2004 Sb. pro pitnou vodu tento „kojenecký limit“ vypustila a udává nejvyšší přípustnou hodnotu 50 mg.l^{-1} , ale dusičnany byly detekovány i v mnohem vyšších koncentračních hladinách ($\sim 150 \text{ mg.l}^{-1}$). Z hlediska současných znalostí a s ohledem na doporučení WHO a U.S. EPA právě z hlediska kojenecké methemoglobinémie nemá limit 15 mg.l^{-1} odůvodnění. Podle U.S. EPA je limit dusičnanového dusíku 10 mg.l^{-1} , což odpovídá 44 mg.l^{-1} dusičnanů. Vedle obsahu dusičnanů je nutno podle vyhlášky 252/2004 Sb. brát v úvahu i hodnotu obsahu dusitanů, protože obě látky mají v konečné fázi obdobný účinek. Podle součtového pravidla musí být dodržena následující podmínka:

$$C_{\text{dusičnany}}/50 + C_{\text{dusitany}}/3 \leq 1$$

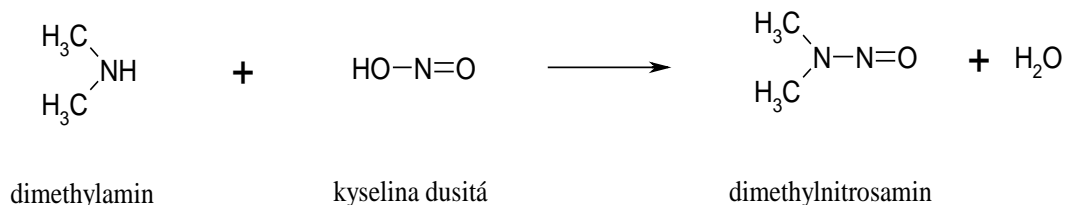
Zemědělské plodiny rostoucí v půdě hnojené nadbytečným množstvím dusičnanových hnojiv mohou mít vysokou hladinu dusičnanů ve své hmotě. Například salát pěstovaný v půdě hnojené dusičnanovými hnojivy ve výši 600 kg.ha^{-1} obsahuje až $6000 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ NO}_3^-$ v sušině. WHO doporučuje pro potraviny 75 mg.kg^{-1} (počítáno na čerstvou hmotu).

Vysoká hladina dusičnanů ovlivňuje zdraví lidské populace dvěma způsoby:

- a) výskyt methemoglobinémie, zvláště u novorozenců a malých dětí,
- b) zvýšené riziko výskytu rakoviny zažívacího traktu, především tlustého střeva.

Methemoglobinémie vzniká v případě, že krevní barvivo hemoglobin je vystaveno vysoké koncentraci dusitanů vznikajících redukcí dusičnanů v zažívacím traktu působením bakterií s nitrátreduktasovou aktivitou. Dochází k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} , hemoglobin se mění na methemoglobin, který ale na sebe nemůže vázat kyslík a dochází k nedostatečnému okysličování tkání. Novorozenci a malé děti jsou zvláště citliví, protože mají odlišné složení mikroflóry trávicího traktu než dospělí a starší děti.

Dusitany reagují se sekundárními aminy vznikajícími v žaludku z aminokyselin, přičemž se tvoří N-nitrososloučeniny, které jsou karcinogenní. Dusitany se přidávají jako látky zajišťující zbarvení uzených mas a masných výrobků.



Fluoridy

Minerály obsahující fluor jsou v zemské kůře velmi rozšířeny, např. kryolit (Na_3AlF_6), nebo fluorapatit $(\text{Ca}_{10}\text{F}_2)(\text{PO}_4)_6$. Plynný fluor a fluorovodík se uvolňují při vulkanické činnosti.

Antropogenní zdroje fluoru pocházejí z výroby fosforečných hnojiv, ze slévárenského a hutního průmyslu, výroby skla a keramiky - tyto zdroje emitují do globálního ekosystému ročně tisíce tun plynných fluoridů, kyselinu fluorovodíkovou a fluorid křemičitý. Dalším významným zdrojem fluoru je spalování uhlí. Nejzávažnějším zdrojem fluoru (HF a SiF_4) je však výroba hliníku. V atmosféře reaguje fluorid křemičitý s vodou za vzniku fluorokřemičité kyseliny (H_2SiF_6). Tato kyselina spolu s kyselinou fluorovodíkovou se rozpouští v atmosférické vlhkosti a ve formě srážek jsou tyto kyseliny velmi rychle přijímány přímo rostlinami, nebo kořenovým systémem z půdy. Tímto mechanismem jsou ovlivňováni fytofágní živočichové. Rostliny jsou na fluor velmi citlivé, již při přítomnosti sloučenin fluoru v koncentracích cca $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, nastává hnědnutí listů nebo jehlic. Citlivým bioindikátorem jsou rovněž včely, jejich vymizení v určité lokalitě může indikovat zvýšenou přítomnost sloučenin fluoru. U živočichů, a to jak domácích (krávy, ovce), tak volně žijících (vysoká zvěř), vede konzumace rostlinné potravy se zvýšeným obsahem fluoru k fluoróze zubů a kostí.

Na druhé straně nízká koncentrace fluoridů ve vodě ($\text{max. } 1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) může být prospěšná pro vývoj zdravého chrupu u člověka a pro prevenci zubního kazu.

3.1.3 Asbest

Asbest (osinek, angl. asbestos) je označení vláknitých silikátů, zejména hadců (serpentinů obsahujících hořčík) a amfibolů, které hořčík neobsahují. Má výborné užitné vlastnosti: je ohnivzdorný, vlákna jsou přadná a je téměř nezničitelný. Tomu odpovídá i nebývalý nárůst světové spotřeby: během 50 let do roku 1970 se zvýšila z 20 tisíc tun na 4,3 miliony tun. Největší spotřeba je do cementových výrobků, jako jsou eternitová krytina a roury, dále do izolací, filtračních materiálů, brzdových obložení, nehořlavých obleků. Do ŽP se dostává zejména plošně otěrem brzdových obložení a lokálně z těžby a zpracování, či při manipulacích s izolacemi.

Nebezpečím jsou velmi jemná vlákna o délce $0,5\text{--}5 \mu\text{m}$, která pronikají hluboko do plic. Asbest v této formě je nádorotvorný, jeho účinek se významně zvyšuje v kombinaci s kouřením, a to i pasivním. Důsledkem dlouhodobé expozice asbestovému prachu (po dobu 5–20 let) může být asbestóza, což je plicní onemocnění, vyznačující se ztrátou pružnosti plic a snížením jejich funkčních schopností, popř. až rakovina plic, nebo i dalších orgánů.

Je proto snaha nahradit asbest např. skleněnými vlákny a vyměnit potrubí na pitnou vodu obsahující asbest, i když obavy z možných nádorotvorných účinků při perorálním příjmu nejsou potvrzeny. Obavy jsou i z uvolňování asbestu z otěru brzdových obložení.

3.1.4 Radioaktivní látky

Je třeba připomenout, že ozáření z přírodních i umělých zdrojů je stejně účinné. Ozáření se obvykle charakterizuje *efektivním dávkovým ekvivalentem*, což je součet hodnot dávkových ekvivalentů v jednotlivých tkáních. Jedná se tedy o údaj charakterizující pravděpodobnost pozdních důsledků ozáření. Rozměrem je sievert (Sv). Hygienický limit Mezinárodní komise pro ochranu před zářením je pro člověka 5 mSv za rok, u profesionálního ozáření 50 mSv za rok. V roce 1988 byly pracovní komisí OSN pro země s obvyklým přírodním pozadím záření, kam patří i ČR, stanoveny podíly zdrojů ozáření uvedené v **tabulce 3.4**.

Tab. 3.4 Obvyklé zdroje ozáření (3 mSv = 100 %)

Zdroj	/%/
Radon a jeho dceřiné prvky	47
Lékařské zdroje (rentgenování)	20,2
Ozáření ze Země (potraviny, voda)	13,8
Ozáření z kosmu	12
Vnitřní ozáření z tělesných tkání	6,7
Ozáření profesní	0,07
Ozáření z jaderné energetiky	0,03

V ČR se počítá s průměrným ročním zevním ozářením ze suchozemských zdrojů 0,56 mSv, z kosmu 0,23 mSv, celkově asi 2 mSv.

Jednotkou aktivity radioaktivního zdroje je 1 Bq (becquerel), vyjadřující jeden rozpad atomu za sekundu. Pro přepočítání platí:

$$1 \text{ kBq Cs-134} = 0,012 \text{ mSv}$$

$$1 \text{ kBq Cs-137} = 0,017 \text{ mSv.}$$

Limit EU pro potraviny je 600 Bq na kilogram (počítáno na čerstvou hmotu).

Radon

Radon Rn-222 je inertní plyn, vznikající jako jedna ze složek rozpadové řady uranu U-238, jehož poločas rozpadu je 4,5 miliardy let. Dalšími prvky této řady jsou mj. thorium, protaktinium a radium Ra-226 s poločasem rozpadu 1620 let. Z něj vzniká Rn-222 s poločasem 3,8 dne. Nebezpečné jsou jeho dceřiné prvky s velmi krátkými poločasy rozpadu: Po-218 (3 minuty), Pb-214 (27 minut) a Bi-214 (20 minut), které jsou reaktivní a jsou vesměs přítomny v ovzduší na částicích prachu.

Radon jako plyn proniká z hornin obsahujících U-238 a Ra-226, zejména žulových masívů, podložím a stavbami, dostává se do místností a je vdechován. Dceřiné prvky se do dýchacích cest dostávají jako součást prachu. Radon se do místností uvolňuje rovněž ze stavebních hmot, do nichž byly použity materiály obsahující uran - zejména elektrárenské popílků použité do betonu a tvárnic. Radon je rozpustný ve vodě, takže jsou ho značná množství ve vodách, které prošly půdami bohatými na uran.

Dceřiné prvky radonu jsou značným rizikem pro vznik rakoviny plic, srovnatelným se silným kouřením. Odhaduje se, že v ČR se radon podílí na úmrtích na rakovinu plic z 10 až 20 %. Technická opatření, jako je větrání, utěsnění prostupů do sklepů, protiradonové nátěry aj., je třeba provádět při $>200 \text{ Bq.m}^{-3}$ vzduchu v obytných místnostech. Legislativně je problematika radonu zahrnuta v tzv. atomovém zákonu č. 13/2002 Sb.

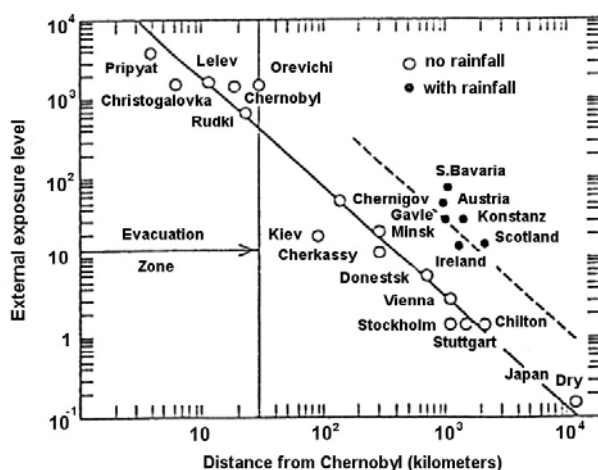
Ozáření ze zkoušek jaderných zbraní

Zkoušky v atmosféře probíhaly zejména v letech 1954–1958 a 1961–1962, poté už jen ojediněle. Umělé radionuklidy se dostaly do vyšších vrstev atmosféry a postupně sedimentovaly. Byly a stále ještě v malé míře jsou součástí dýchaného vzduchu a prachu. Sledují se především Sr-90 a Cs-137.

Průměrný spad ze zkoušek činil v ČR za celou dobu asi $5,2 \text{ kBq.m}^{-2}$. Za období 1950–2000 jednotlivec přijal asi 2 mSv, což představuje nevýznamné zatížení.

Ozáření z černobylské havárie

Spad po havárii 26. dubna 1986 výrazně závisel na tom, zda se radioaktivní mrak setkal s deštěm, či nikoli. Rozdíly byly až desetinásobné (**obrázek 3.4**). U nás byly nejvíce postiženy vyšší polohy zhruba v pásu Klatovy – Č. Krumlov – Jeseník – Ostrava. Spad však nebyl vysoký a pohyboval se mezi $5\text{--}20 \text{ kBq.m}^{-2}$.



Obr. 3.4 Úroveň vnějšího ozáření v době 7–10 dnů po černobylské havárii v závislosti na vzdálenosti od Černobylu v lokalitách s deštěm a bez něj. Ozáření je vyjádřeno jako násobek přirozeného pozadí [cit. Francis, 1994]

V prvních týdnech po havárii byla měřena aktivita jódu I-131, později cesia Cs-137 s poločasem rozpadu 30,2 roku a Cs-134 s poločasem 2,06 roku. V emisích z reaktoru byl poměr isotopů Cs-137 a Cs-134 asi 2:1.

Kontaminace potravin i obyvatel v Československu však nedosáhla hodnot, při nichž Světová zdravotnická organizace (WHO) doporučovala mimořádná opatření. Např. maximální zjištěné radioaktivity mléka byly 42 Bq.kg^{-1} , zatímco limit Evropské unie pro potraviny byl a je 600 Bq.kg^{-1} . Výjimku představují některé druhy hub. Radioisotopy cesia kumulují především hřib hnědý a hřib žlutomasý, u nichž byly v ČR zjištěny hodnoty až 30 kBq.kg^{-1} suš. a v Polsku a Bavorsku až 150 kBq.kg^{-1} suš. Ani ty však nejsou vzhledem ke konzumovanému množství pokládány za zdravotní riziko.

Ozáření z jaderné energetiky

Z dolů na uranovou rudu a úpraven rud se do ovzduší dostává radon z odvětrávání, ale je účinně zředěn. Ze skládek rud a hlušiny dochází k rozptýlu prachu a z kalojemů k odpařování par. Do vod se dostává zejména Ra-226 v odpadních vodách a průsakem z kalojemů. Obyvatelé okolí postupně uzavíraných dolů a úpraven rud jsou vystaveni ozáření asi 1 mSv ročně.

Český limit pro ozáření obyvatelstva z jaderných elektráren je 0,25 mSv, v SRN 0,3 mSv za rok. V okolí JE Dukovany je podle údajů tato dávka naplněna jen asi z 1 % a méně.

3.2 Organické kontaminanty

Vymezení pojmu perzistentní organické polutanty

Perzistentní organické polutanty (POP) jsou organické látky, které:

- 1) vykazují toxické vlastnosti, tzn., mají nepříznivé účinky na lidské zdraví, na životní prostředí a na volně žijící organismy,
- 2) jsou perzistentní, tzn., že v přírodních podmínkách odolávají degradaci,
- 3) bioakumulují se, tzn., že se mohou biokoncentrovat ve vyšších trofických úrovních na úroveň, které by mohly ovlivňovat zdraví exponovaných lidí a volně žijících organismů,
- 4) dochází k jejich emisím ze stacionárních zdrojů a k jejich dálkovému přenosu v ovzduší přesahujícím hranice států a k depozicím daleko od jejich místa původu. Převládajícím prostředím jejich přenosu je atmosféra,
- 5) je pravděpodobný jejich významný škodlivý vliv na lidské zdraví nebo škodlivé environmentální účinky v místech blízkých i vzdálených od jejich zdrojů.

Látka v tomto případě znamená jedinou chemickou látku či několik chemických látek, které tvoří specifickou skupinu tím, že

- (a) mají podobné vlastnosti a jsou do životního prostředí emitovány společně;
- (b) tvoří směs, se kterou se obchoduje jako jednou jedinou komoditou.

Emise znamená vypouštění látek z bodového nebo difúzního zdroje do ovzduší.

Stacionární zdroj znamená jakoukoli budovu, stavbu, zařízení, instalaci nebo vybavení, které emituje nebo může emitovat jakékoli perzistentní organické polutanty přímo, nebo nepřímo do ovzduší.

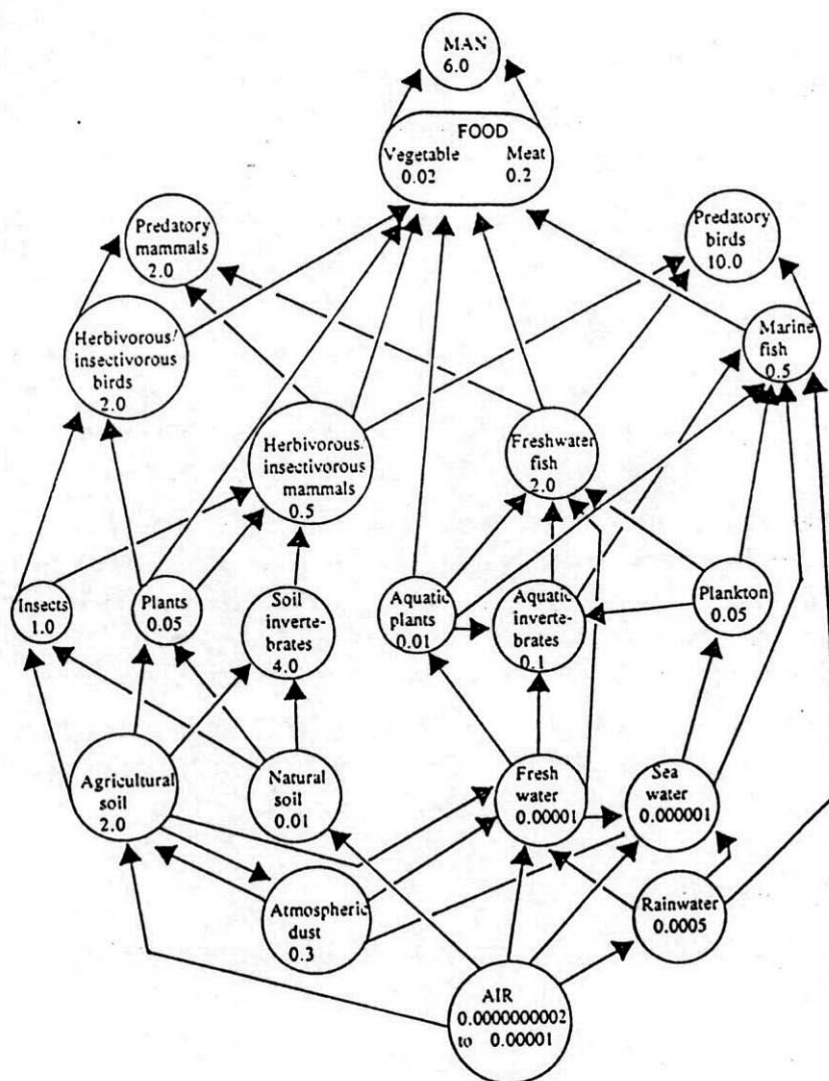
V této kapitole budou uvedeny kontaminanty a polutanty, které se vyskytují ve více složkách životního prostředí. Polutanty ovzduší budou uvedeny v kapitole 4.3 a polutanty vodních systémů v kapitole 5.3.

3.2.1 Halogenované sloučeniny

3.2.1.1 Chlorované sloučeniny

Chlorované organické sloučeniny se v přírodě vyskytují jen omezeně, a to především v mořském prostředí. Proto jsou mechanismy jejich přeměn v biologických systémech málo účinné a pomalé, takže perzistence je značná. Jsou to lipofilní látky, které se v potravním řetězci kumulují především v lipidech. I přes nízkou rozpustnost ve vodě mohou být jejich koncentrace již hygienicky závažné vzhledem ke značné toxicitě. Jsou vesměs málo těkavé, ale u některých existuje dálkový přenos, vedoucí někdy až ke globálnímu znečištění.

Koncentrace chlorovaných sloučenin v jednotlivých člancích potravního řetězce závisí na potravním spektru, postavení v potravním řetězci (býložravec – masožravec) a věku. Ptáci a ryby je kumulují více než savci. Na konci potravního řetězce se tyto látky hromadí v tělním tuku člověka a přecházejí i do mateřského mléka. Ukázkou postupné biokoncentrace je schéma pro DDT na **obrázku 3.5**. Z dlouhodobějšího pohledu koncentrace chlorovaných sloučenin v životním prostředí vesměs klesají, a to v důsledku omezení jejich výroby a použití především ve vyspělých zemích.



Obr. 3.5 Schéma pohybu a kumulace reziduí DDT a jeho derivátů v potravním řetězci [Edwards,C.A.: *Persistent pesticides in the environment*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1973]

V další části této kapitoly jsou látky řazeny podle charakteru uhlíkového skeletu, nikoli podle zdravotní a ekotoxikologické významnosti.

Chloroform v pitné vodě

Při chloraci pitné vody vzniká z chloru kyselina chlorná, která reaguje s organickými látkami přítomnými v nedostatečně upravené vodě, zejména huminovými kyselinami, fulvokyselinami a metabolity mikroorganismů, za vzniku chloroformu CHCl_3 . Kyselina chlorná rovněž oxiduje přítomné bromidy na kyselinu bromnou, která pak reaguje s organickými látkami za vzniku dalších trihalogenmethanů (THMs) - CHBr_3 , CHBr_2Cl , CHBrCl_2 . Protože již před desetiletími vyplynulo z epidemiologických studií podezření, že chlorovaná voda způsobuje rakovinu močového měchýře a možná i tlustého střeva a konečníku, byl v r. 1979 v USA stanoven hygienický limit $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ celkových THMs. Při vaření však většina THMs vytěká.

Ještě větší expozici než z nevařené pitné vody a nealkoholických nápojů však může být člověk vystaven v ovzduší koupelen, a to zejména při sprchování a rovněž absorbcí kůží při koupání, především v bazénech. Chloroform má v lidském organismu jen velmi krátkou životnost - nejdéle se udrží v tukových tkáních, ale i v tomto případě jen asi dva dny.

Obsah chloroformu v pitných vodách je v ČR od 80. let pod kontrolou, takže při respektování technologických předpisů pro úpravu povrchových vod na vodu pitnou by neměl představovat hygienické riziko.

Chlorované parafiny (alkany) (PCAs)

Chlorované parafiny neboli polychlorované n-alkany (PCAs) sestávají z n-alkanů od C₁₀ do C₃₀ s obsahem chloru od 30 do 70 % hmotnostních. PCAs jsou používány jako vysokoteplotní mazadla, změkčovadla plastů, zpomalovače hoření a přísady do barev, kaučuku a těsnících materiálů. PCAs s krátkým řetězcem (C₁₀ až C₁₃) s 60–70 % chloru mají podobnou molekulární hmotnost a fyzikálně-chemické vlastnosti (K_{OW}, rozpustnost ve vodě, tlak par) jako mnoho perzistentních organochlorových látek, např. PCB a toxafen. PCAs se středním řetězcem (C₁₄ až C₁₇) a PCAs s dlouhým řetězcem (C₂₀ až C₃₀) jsou extrémně hydrofobní a netěkavé a jsou pravděpodobně vázány na částice v akvatickém systému. PCAs jsou celosvětově rozšířeny ve všech složkách životního prostředí. Předpokládá se, že v povrchových vodách se vyskytují v koncentracích ng.l⁻¹ a v biotě v koncentracích μg.kg⁻¹.

Toxafen

Toxafen je jeden ze světově nejvíce užívaných pesticidů a patří k hlavním kontaminantům v oblasti Arktidy, Antarktidy a Skandinávie. Výraz toxafen není to samé jako obchodní značka „Toxaphene®“, protože rezidua v životním prostředí mohou pocházet i z jiných technických produktů. Všechny registrované aplikace byly zastaveny v červenci 1990, protože k tomuto datu existovalo již dostatečné množství informací o škodlivosti této látky pro člověka a biotu. Celková světová produkce činila kolem milionu tun a podle vědecké literatury jeho aplikace pokračuje stále na africkém kontinentě a v Jižní Americe. Toxafen vykazuje velmi široké spektrum pesticidní aktivity a byl většinou používán na ochranu bavlníku, sóji, podzemnice olejné, tabáku, zeleniny a mnoha dalších plodin. Speciálním způsobem aplikace byla aplikace během kvetení rostlin, protože se předpokládaly pouze mírné toxické účinky na včely. Např. název výrobku Melipax (výrobce v někdejší NDR) je akronymem z *Apis mellifera* (včela medonosná) a pax (latinsky mír).

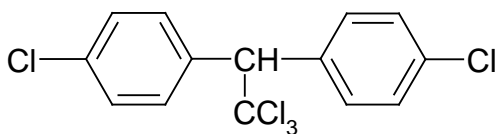
Toxafen se vyrábí chlorací isoprenoidů α-pinenu nebo kamfenu a při chloraci může vznikat obrovský celkový počet kongenerů. Např. pro polychlorované bornany byl počet teoreticky možných kongenerů vyčíslen na 32 768. Tento vysoký počet kongenerů způsobil i nomenklaturní problémy.

Technický toxafen vykazoval mutagenní aktivitu v Amesově testu na kmenech *Salmonella typhimurium* TA 98 a TA 100, zatímco většina vybraných kongenerů nikoliv. Přestože toxikologické vlastnosti kongenerů toxafenu nebyly ještě zcela prostudovány, přijatelný denní příjem byl v Kanadě určen na 0,2 μg.kg⁻¹.

Chlorované pesticidy

Období hromadného používání této skupiny pesticidů především v zemědělství začalo po roce 1945 aplikací **DDT** (z původního názvu *di-p-chloro*difenyltrichlorethan, **obrázek 3.6**),

kteřý byl u nás jako insekticid povolen pro zemědělskou velkovýrobu do roku 1974. Při chemicky katalyzovaných přeměnách, mikrobiální degradaci, či působením enzymů hmyzu rezistentního vůči DDT, vzniká řada derivátů. Z nich se nejčastěji vyskytuje **DDE**, který obsahuje místo $-CCl_3$ uspořádání $=CCl_2$, a **DDD** se skupinou $-CHCl_2$ místo $-CCl_3$. Perzistence těchto látek je velmi vysoká, v našich půdách se rezidua zjišťují dosud. U DDE se experimentálně prokázala mutagenita i karcinogenita.



di-p-chlordifenyltrichlorethan

2,2-bis-(4-chlorfenyl)-1,1,1-trichlorethan

Obr. 3.6 Struktura DDT

Poté, co byla rezidua DDT a doprovodných derivátů zjišťována v potravním řetězci a došlo i k ekologickým problémům – např. u ptáků ke snížené snášce vajec a pevnosti skořápky – došlo ve vyspělých zemích k zákazu používání. V této souvislosti bývá často citována kniha autorky Rachel Carson: *The Silent Spring*, která pojednává o důsledku konzumace larev a hmyzu obsahujícího DDT ptáky – vyhynutí ptačí populace. V rozvojových zemích se však DDT používá dosud.

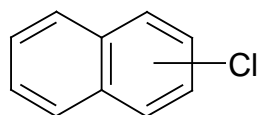
Insekticid **HCH** (γ -isomer hexachlorcyklohexanu, komerčně lindan, gamexan aj.) už nedosáhl tak velkého rozsahu použití, protože zhoršoval chuť a vůni rostlinných produktů.

Další chlorované pesticidy se používaly v menším množství a byly postupně vyřazovány v 70. a 80. letech po zjištění jejich nežádoucích vedlejších účinků. Patřil sem např. hexachlorbenzen (**HCB**) a pentachlorfenol (**PCP**) používané jako fungicidy k moření osiv, dezinfekci půdy a ochraně dřeva. Do skupiny polychlorovaných cyklodienů a od nich odvozených látek patřily např. heptachlor, aldrin, dieldrin, endrin či endosulfan.

Výskyt nadlimitních reziduí pesticidů je častější u potravin s intenzivní ochranou proti škůdcům, např. u ovoce. Celkově je však v podmínkách ČR procento naplnění přijatelných denních dávek nízké.

Polychlorované naftaleny (PCNs)

Polychlorované naftaleny byly průmyslově vyráběny již po roce 1930. Největší rozmach jejich využití byl zaznamenán v letech 1930–1950, kdy se používaly zejména pro výrobu kabelů a kondenzátorů. Vedle uvedených elektrozařízení se používaly pro impregnaci dřeva, papíru a textilií, kterým propůjčovaly vodoodpudivost, protipožární odolnost a dále chránily uvedené materiály proti napadení hmyzem, plísněmi a vyššími houbami. PCNs rovněž vznikají při různých spalovacích procesech, při výrobě hořčíku a mědi či hydroxidu sodného, dále byly přítomny jako minoritní kontaminanty při výrobě PCB. Obecný vzorec PCNs je uveden na **obr. 3.7**.

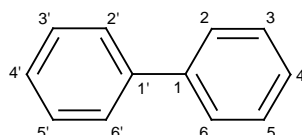


Obr. 3.7 Obecný vzorec polychlorovaných naftalenů

Teoreticky je možných 75 kongenerů (2 mono-, 10 di-, 14 tri-, 22 tetra-, 14 penta-, 10 hexa-, 2 hepta- a 1 okta) a jejich číslování byly zavedeno Ballschmitem v roce 1993. PCNs se nacházejí ve všech složkách životního prostředí. PCNs aktivují u pokusných krys MFO enzymy (mixed-function oxidase).

Polychlorované bifenyly

Polychlorované bifenyly (**PCBs**) je souhrnné označení pro látky vytvořené chlorací bifenyly (**obr. 3.8**).



Obr. 3.8 Skelet bifenyly a jeho číslování

Navázat se může 1–10 atomů chloru, přičemž označení poly- se vztahuje až na kongenery se čtyřmi a více atomy chloru. Celkem je možných 209 kongenerů. Nejvíce, 45 isomerů, je možných při pěti atomech chloru. Systematické číslování kongenerů PCB bylo zavedeno Ballschmitem a Zellem v roce 1980 a později akceptováno nomenklaturou IUPAC. Ke 209 kongenerům PCB je nutno navíc připočítat stereoisomery PCB, tzv. atropoisomery (stejně jako opticky aktivní látky se mají k sobě jako předmět a jeho obraz v zrcadle), které se mohou vyskytovat díky sterické zábraně omezující rotaci benzenových kruhů kolem jejich spojnice. Atomy chloru musí být v tomto případě v polohách 2,2' a 6,6'. Pro zabránění rotace musíme mít obsazeny alespoň 3 polohy ze zmíněných čtyř a v tomto případě energetický rozdíl umožňuje také takovéto stereoisomery (celkem 11 navíc) dělit např. chromatografickými metodami. Biologicky účinné jsou však především kongenery s planárním uspořádáním molekuly, kterých je jen dvanáct. Proto je třeba při posouzení biologického rizika PCBs v určité matrici provést kongenerovou analýzu, nikoli stanovit sumu všech přítomných PCBs. Nejčastěji se v jednotlivých člancích potravního řetězce stanovuje šest kongenerů:

Číslo kongeneru podle IUPAC	Polohy atomů chloru v molekule
28	2,4,4'
52	2,2',5,5'
101	2,2',4,5,5'
138	2,2',3,4,4',5,5'
153	2,2',4,4',5,5'
180	2,2',3,4,4',5,5'

PCBs se používaly od 30. let v USA a postupně v řadě zemí, u nás byla výroba zastavena v roce 1984 a užití v roce 1986. Do té doby kontaminace dosáhla globálních měřítek (viz **tab. 3.5**). PCBs se používaly pro svoje výhodné technické vlastnosti jako je přilnavost, odolnost vůči tepelnému namáhání, nehořlavost a stálost zejména do barev a laků, jako teplonosná média, do transformátorů, kondenzátorů a hydraulických zařízení. Československé produkty měly označení Delor, Hydeler, Delotherm, americké Aroclor. V prostředí jsou vysoce perzistentní, ve vodě málo rozpustné, rozdělovací koeficient voda-oktanol $\log K_{ow} = 2-6$.

Tab. 3.5 Odhad celkových depozic PCB v globálním měřítku

Prostředí	Hmotnost (t)	Rozložení (%)	Ze světové produkce (%)
Kontinenty a pobřeží			
Vzduch	500	0,13	
Říční a jezerní vody	3 500	0,94	
Mořská voda	2 400	0,64	
Půda	2 400	0,64	
Sediment	130 000	35,0	
Biota	4 300	1,1	
<i>Celkem (A)</i>	143 000	39,0	
Volný oceán			
Vzduch	790	0,21	
Mořská voda	230 000	61,0	
Sediment	110	0,03	
Biota	270	0,07	
<i>Celkem (B)</i>	231 000	61,0	
Celkem v ŽP (A+B)	374 000	100	31,0
Degradováno a spáleno	43 000		4,0
Ve skládkách + používáno	783 000		65,0
Celosvětová produkce	1 200 000		100

Akutní toxicita PCBs není příliš vysoká, jsou to kumulativní jedy. U několika se berou v úvahu karcinogenní rizika především vůči játrům a slinivce. Snižují imunitu, ohrožují játra a reprodukční funkce. U ptáků se projevuje značný teratogenní efekt. Nejvyšší přípustné koncentrace pro potraviny jsou velmi nízké – např. 300 μg sumy PCBs na kilogram mléčného tuku, 1500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ tuku hovězího masa a 50 ng.l^{-1} pro pitnou vodu v ČR. V SRN a Rakousku je povoleno v mléčném tuku nejvýše po 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ kongenerů 28, 52 a 101 a po 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ kongenerů 138, 153 a 180. Přijatelná denní dávka je 1 μg sumy PCB na kilogram tělesné hmotnosti, tedy asi 22 mg za rok pro dospělého člověka o hmotnosti 60 kg. PCBs mají u člověka poločas vylučování několik let, proto se hromadí v tělních tucích a podobně jako další chlorované sloučeniny přecházejí do mateřského mléka.

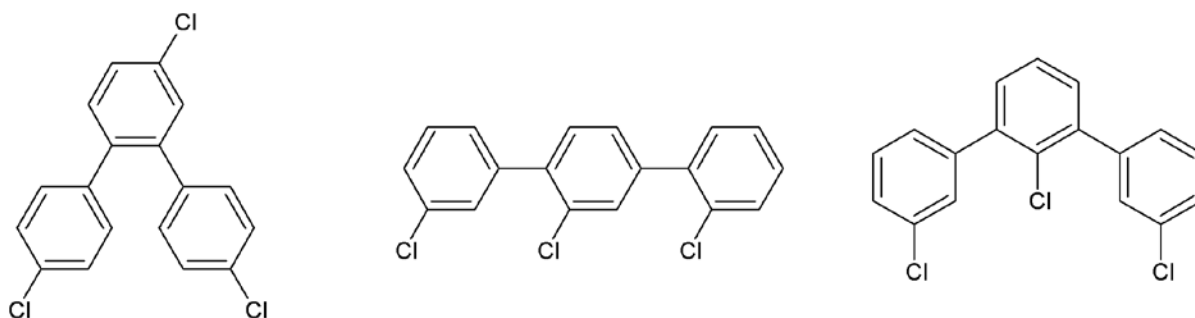
Nejvýznamnějšími cestami vstupů do potravního řetězce v našich podmínkách bylo rozpouštění PCBs z nátěrů silážních žlabů kyselinami v silážích a přechod do tělního a mléčného tuku skotu. Vyskytly se i havárie, kdy se PCBs z teplonosných médií dostaly do vodních toků. Ryby mají vysokou schopnost PCBs kumulovat.

Dosud není v ČR uspokojivě vyřešena bezpečná likvidace materiálů obsahujících PCBs. Pro neškodné spálení je třeba mimořádně vysokých teplot 1050–1150 °C působících po dobu alespoň dvou sekund s obsahem kyslíku alespoň 6 % obj., což vyžaduje fluidní spalování. Při obvyklém spalování z nich mohou v nevelké míře vznikat polychlorované dibenzofurany, které jsou mnohonásobně toxičtější.

Hygienické riziko PCBs v ČR od konce 80. let klesá.

Polychlorované terfenyly (PCTs)

Polychlorované terfenyly byly vyráběny ve zhruba stejném časovém období jako polychlorované bifenyly, ale na rozdíl od nich byly vyrobeny asi ve dvacetinásobně menším množství (celkem cca 60 000 tun). Ve většině zemí byla jejich výroba ukončena v sedmdesátých letech minulého století. PCTs mají podobné vlastnosti jako PCB a používaly se pro podobné účely jako PCB, tzn. v elektrických zařízeních, jako složky speciálních mazacích olejů, těsnicích tmelů, jako změkčovadla v syntetických pryskyřicích, přísady do tiskařských barev, zpomalovače hoření, vosky atd. PCTs jsou chemické sloučeniny, které by se daly považovat za deriváty difenylbenzenu a mohou se vyskytovat jako *ortho*-, *meta*- a *para*- terfenyly. Struktura PCTs je uvedena na **obr. 3.9**.



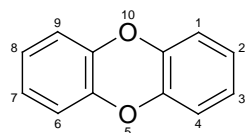
Obr. 3.9 Ukázka struktury chlorovaných terfenylů (zleva: *o*-, *p*- a *m*-)

Teoreticky možný maximální počet kongenerů PCTs by činil 8149. Většina PCTs byla vyráběna stejně jako PCB od roku 1929 v USA pod názvem Aroclor. Např. Aroclor 2565 obsahoval 75 % hm. PCB, 25 % PCT a bylo v něm 65 % chloru. Koncentrace PCTs ve složkách životního prostředí a v biotě se pohybují v širokém rozmezí od jednotek $\mu\text{g.kg}^{-1}$ do desítek až stovek mg.kg^{-1} v sedimentu. Tresčí játra z pobřeží Nizozemska obsahovala až $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ čerstvé hmotnosti, což bylo podstatně více než obsah DDT, DDE, HCB a dieldrinu. Existuje úzká korelace mezi celkovým obsahem PCT a PCB v biotě, počítáno na hmotnost lipidů.

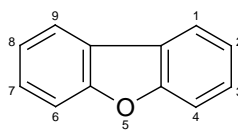
Toxikologické vlastnosti PCT nejsou zcela prozkoumány, předpokládá se však, že budou podobné jako vlastnosti PCB.

Dioxiny

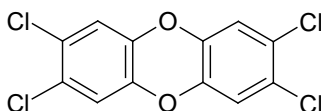
Dioxiny je triviální souhrnné označení pro polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDDs) a polychlorované dibenzofurany (PCDFs), jejichž struktura je uvedena na **obr. 3.10**.



dibenzo-*p*-dioxin



dibenzofuran



2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin
dioxin (TCDD)

Obr. 3.10 Skelet dibenzo-*p*-dioxinu a dibenzofuranu a struktura 2,3,7,8-TCDD

Obě skupiny těchto látek se vesměs vyskytují současně. Existuje 75 kongenerů PCDDs a 135 kongenerů PCDFs. Toxikologicky významné jsou až kongenery se čtyřmi a více atomy chloru. Nejzávažnější je symetrický planární kongener 2,3,7,8-TCDD (T=tetra), běžně označovaný jako dioxin. Kromě něj je toxikologicky závažných ještě 16 dalších PCDDs/PCDFs, které obsahují atomy chloru v polohách 2,3,7,8- a navíc ještě další atomy chloru. Jejich relativní toxicita je však výrazně nižší než základního dioxinu. Existují přepočítávací faktory ekvivalentní toxicity (FET), kterými se analýzou zjištěné koncentrace jednotlivých kongenerů přepočítávají na základní 2,3,7,8-TCDD. Celková toxicita přítomných PCDDs/PCDFs se pak vyjadřuje jako tzv. ekvivalentní toxicita.

Dioxiny jsou podobně jako PCBs velmi málo těkavé, ve vodě nepatrně rozpustné lipofilní látky. I jejich minimální koncentrace ve vodě jsou však již toxikologicky významné. Jsou velmi termostabilní, pro jejich rozklad je třeba již uvedené teploty 1050–1150 °C po dobu alespoň dvou sekund. Jsou relativně citlivé vůči rozkladu ultrafialovým zářením.

Dioxiny jsou akutně mimořádně jedovaté. 2,3,7,8-TCDD je pokládán za nejtoxičtější látku vytvářenou lidskou činností. Protože nebyly cíleně připravovány (kromě několika utajovaných vojenských laboratoří) a jejich vznik jako nežádoucích zplodin vesměs nedosahuje akutně rizikových koncentrací, nejsou známy u lidí smrtelné otravy. Velmi závažné jsou však jejich chronické účinky, protože se projevují jako typické kumulativní jedy. V tomto a řadě dalších směřů se toxické kongenery dioxinů podobají příbuzným planárním kongenerům PCBs.

Otravy se projevují komplexem poruch, mj. narušením imunitního systému, kožními onemocněními (chlorakné), poruchami smyslů, některých metabolických systémů, srážlivosti krve. Často uváděné karcinogenní a teratogenní účinky byly prokázány u řady druhů pokusných zvířat. Přesto se 2,3,7,8-TCDD řadí mezi potenciální karcinogeny a teratogeny. Toxikologické poznatky pro člověka vycházejí zejména z důsledků aplikace dioxinů doprovázejících jako vedlejší reakční produkty chlorované defolianty, použité ve vietnamské válce v 60. letech (Agent Orange) a z některých průmyslových havárií (italské Seveso 1976). O toxicitě pro člověka svědčí přijatelné denní dávky (ADI) jen 10 pg ekvivalentů 2,3,7,8-TCDD na kg tělesné hmotnosti a den, což je o pět řádů tvrdší než pro PCBs. V USA jsou tyto dávky dokonce ještě o 2–3 řády nižší.

Nejzávažnějšími zdroji kontaminace dioxiny jsou spalovací procesy, pokud jsou ve spalované hmotě přítomny sloučeniny chloru: spalovny tuhých komunálních odpadů, některé metalurgické pochody (PVC, PCBs, PCP v odpadech či recyklovaných surovinách) a v našich podmínkách také spalování hnědého uhlí a biomasy. Lokální kontaminaci vodních toků způsobují odpady z chloračního bělení buničiny v papírnách, při němž dioxiny vznikají z ligninu.

Do jednotlivých článků potravního řetězce se emitované dioxiny dostávají zejména depozicemi polévatého popílku na rostliny. Chlorací pitné vody vznikají minimální množství toxikologicky nevýznamných kongenerů. Člověk přijímá dioxiny v mase, mléce a rybách a výrobcích z nich. Poločas vylučování z lidského těla je 5–6 let. Přecházejí ve značné míře do mateřského mléka. Několik západoevropských zemí uvádí hodnoty příjmu kojenci převyšující téměř desetkrát nejvyšší přijatelnou dávku. Jedinou schůdnou cestou je proto omezení tvorby a emisí dioxinů, především velmi náročnými požadavky na spalovny tuhých komunálních odpadů. Ve vyspělých zemích se to od 80. let daří, zatímco v ČR dosud neexistuje státní program pro účinné snížení emisí dioxinů do životního prostředí.

3.2.1.2 Fluorované a bromované sloučeniny

Perfluorované sloučeniny

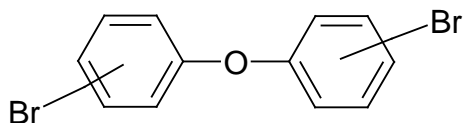
Perfluorované sloučeniny (PFCs) (kyseliny, alkoholy, sulfonové kyseliny a jejich soli) jsou vyráběny již více než 50 let a používají se zejména při výrobě textilií a kobereců, které odpuzují špínu a vodu. Rovněž se používají při výrobě nátěrů, lepidel, vosků, čisticích prostředků, elektroniky a vodu odpuzujících těsnění, stejně jako pro nezamašťující se obalové materiály pro potraviny (sáčky pro popkorn, krabice pro smažené bramborové čipsy, hamburgery atd.). PFCs jsou chemicky totiž velmi neobvyklé (odpuzují jak vodu, tak tuky) vzhledem k tomu, že obsahují jednu z nejsilnějších známých chemických vazeb (C–F). Vzhledem k těmto vlastnostem jsou vysoce stálé v životním prostředí. V letech 2000–2002 se předpokládala světová produkce ve výši cca 5 000 tun, z toho 40 % v U.S.A. Typickým představitelem těchto látek je perfluoroktansulfonová kyselina (PFOS), perfluoroktanová kyselina (PFOA) a jejich sodné a draselné soli.

Firma 3M nahradila v roce 2003 původně vyráběnou PFOS (již od roku 1956) podobnou sloučeninou, a to perfluorobutansulfonovou kyselinou (PFBS), která má mnohem kratší poločas setrvání v organismu ve srovnání s PFOS (cca 1 měsíc proti 5,4 roku). PFOS byla detekována v globálním měřítku ve všech složkách životního prostředí, ale i v lokalitách velmi vzdálených od průmyslových oblastí. Např. v játrech polárních medvědů bylo v roce 2002 nalezeno cca 3 mg.kg⁻¹ PFOS. U většiny Američanů se koncentrace PFOA v krvi pohybuje okolo 5 µg.l⁻¹ s tím, že trend je nyní klesající, zatímco v Číně je tento trend právě opačný. U pokusných zvířat vystavených působení PFOS byla zjištěna rakovina, narušení žláz s vnitřní sekrecí a teratogenita.

Polybromované difenyletery (PBDE)

Polybromované difenyletery (PBDE) nahradily dříve používané polybromované bifenyly a jsou vyráběny a používány jako zpomalovače hoření. Zpomalovače hoření (flame retardants) jsou specifické chemické látky, které se přidávají do polymerů používaných v elektrických a elektronických zařízeních, barvách, textiliích, materiálech používaných pro automobilový a letecký průmysl. Účelem je zabránit vypuknutí požáru např. v případě zkratu

na elektrických zařízeních. Výroba PBDE od roku 1970 neustále stoupala, v současné době je omezoována, či zcela zakázána a hledají se vhodné náhražky, např. na bázi sloučenin hliníku. Obecný vzorec PBDE je uveden na obr. 3.11.



Obr. 3.11 Obecný vzorec polybromovaných difenyletherů

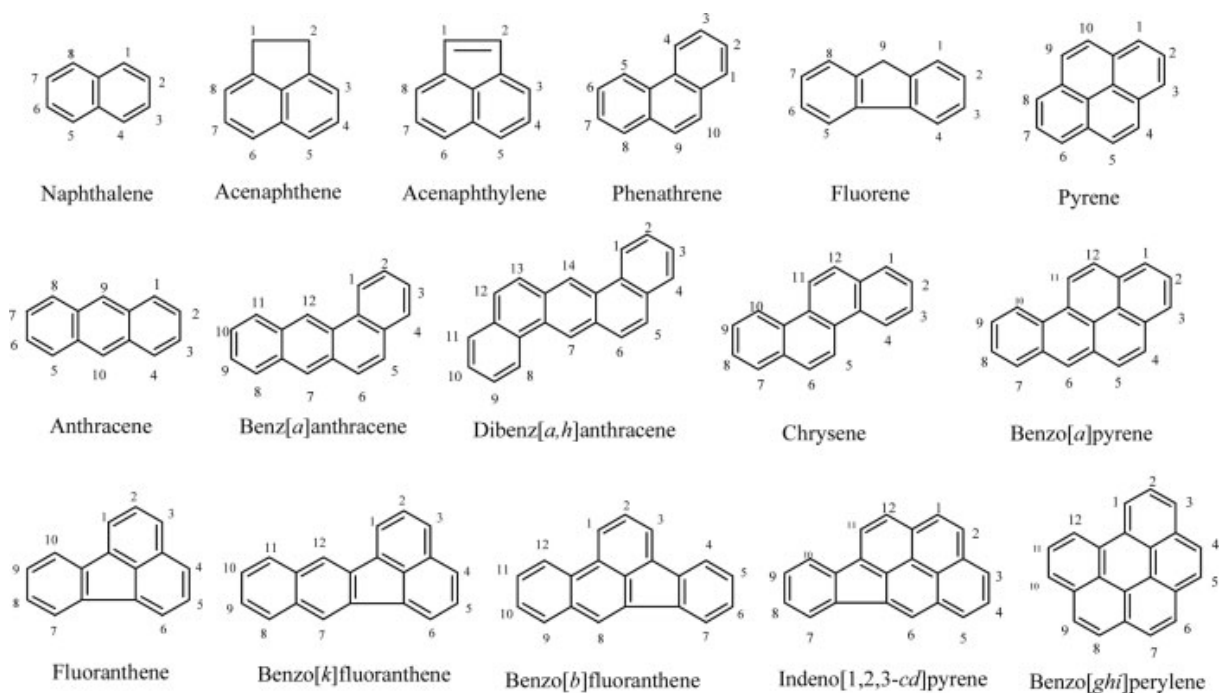
Teoreticky je možných 209 kongenerů stejně jako u PCB, a proto se používá stejné systematické číslování (viz PCB). Stejně jako ostatní organické kontaminanty obsahující halogeny jsou PBDE lipofilní, bioakumulativní a perzistentní. Vzhledem k těmto vlastnostem jsou rozšířeny ve všech složkách životního prostředí a v potravním řetězci, kam se především dostávají konzumací ryb. Byly dokonce nalezeny i v mateřském mléce. PBDE nejsou prakticky akutně toxické ($LD_{50} > 1 \text{ g.kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti) a zatím není dostatek experimentálních dat pro to, aby mohly být zvažovány jako látky karcinogenní. PBDE jsou ale endokrinními disruptory.

3.2.2 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Pro tuto významnou skupinu organických kontaminantů se používá zkratky **PAHs** z anglického polycyclic aromatic hydrocarbons, méně často českého ekvivalentu **PAU**. Širší pojetí zahrnují **PACs** (polycyclic aromatic compounds = polycyklické aromatické sloučeniny), či **POM** (polycyclic organic matter = polycyklická organická hmota), kam se řadí kromě PAHs i jejich substituované deriváty (např. nitrosloučeniny) a rovněž heterocyklické sloučeniny s obdobnými skelety.

Nejznámějším představitelem této skupiny látek je benzo[a]pyren, ve starší terminologii 3,4-benzpyren. Ten představuje jen asi 10–20 % z celkového karcinogenního potenciálu PAHs, takže jej nelze ztotožňovat s celou skupinou.

Polycyklických aromatických uhlovodíků existují stovky, ale podle soudobých poznatků je jich zdravotně rizikových asi šestnáct. Analyticky se podle U.S. EPA sleduje šestnáct prioritních polycyklických aromatických uhlovodíků, které jsou uvedeny na **obrázku 3.12**, a jejichž charakteristika je shrnuta v **tabulce 3.6**. V rámci EU je počet sledovaných PAHs nižší a výběr podléhá vývoji podle stavu poznání jejich rizikovosti.



Obr. 3.12 Struktury a číslování 16 prioritních polycyklických aromatických uhlovodíků

Tab. 3.6 Základní fyzikálně chemické vlastnosti polycyklických aromatických uhlovodíků

PAH	Symbol	Počet jader	Molekulová hmotnost /Da/	Teplota tání /°C/	Teplota varu /°C/	Rozpustnost ve vodě při 25 °C /mg.l ⁻¹ /	log K _{ow} při 25 °C	Henryho konstanta při 25 °C /Pa.m ³ .mol ⁻¹ /
Naftalen	Nap	2	128,19	80,5	218	31	3,37	43,01
Acenaften	Ace	3	154,21	96,2	277,5	3,8	3,92	12,17
Acenaftylen	Acl	3	152,2	92	270	16,1	4,0	8,4
Fluoren	Flr	3	166,2	116	293	1,98	4,18	7,87
Fenanthren	Phe	3	178,2	101	340	1,29	4,46	3,24
Anthracen	Ant	3	178,2	216	340	0,07	4,45	3,96
Fluoranthen	Flu	4	202,3	111	375	0,26	5,33	7,87
Pyren	Pyr	4	202,3	149	360	0,14	5,32	0,92
Benzo[a]anthracen	B[a]A	4	228,3	158	435	0,014	5,61	0,581
Chrysen	Ch	4	228,3	255	448	0,002	5,61	
Benzo[a]pyren	B[a]P	5	252,3	179	496	0,0038	6,04	0,046
Benzo[b]fluoranthen	B[b]Fla	5	252,3	167	481	0,0012	6,57	
Benzo[k]fluoranthen	B[k]Fla	5	252,3	217	481	0,00055	6,84	0,016
Dibenzo[a,h]anthracen	DB[a,h]A	5	278,4	262	524	0,0005	5,97	
Benzo[ghi]perylen	B[ghi]P	6	276,3	222		0,00026	7,23	0,075
Indeno[1,2,3/cd]pyren	I[1,2,3/cd]P	6	276,3	163		0,0062	7,66	

Uvedené PAHs se často člení na nízko- (152–178 Da), středně- (202–228 Da) a vysokomolekulární (228–278 Da) a podle uspořádání jader na lineárně anelované, angulárně anelované a klastrové (**obrázek 3.13**). V anelovaných molekulách jsou terciární uhlíky součástí dvou jader, zatímco u klastrových uhlovodíků (*peri*-kondenzovaných systémů) jsou některé terciární uhlíky součástí třech jader.



Obr. 3.13 Členění PAHs podle uspořádání kondenzovaných jader

PAHs jsou reaktivnější než benzen, přičemž jejich reaktivita v prostředí, zejména v ovzduší, závisí na teplotě, světle, obsahu ozónu a na druhu a velikosti částic, na nichž jsou sorbovány. Nejstabilnější jsou angulárně anelované, nejméně stabilní lineárně anelované. PAHs se koncentrují v sedimentech, které se tak stávají vhodnými indikátory dlouhodobějšího zatížení prostředí těmito kontaminanty. Jejich životnost v ovzduší je jednotky až desítky hodin, v povrchové vodě jednotky hodin až měsíce, v půdě stovky hodin až několik let.

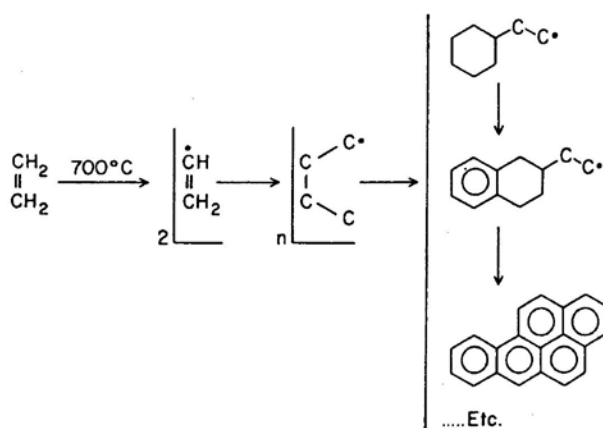
Biogenní zdroje PAHs, kam patří spontánní požáry, vulkanické erupce, ale i biosyntéza makrofyty a mikroorganismy a syntéza z rozkládajícího se organického materiálu, se na bilanci těchto kontaminantů podílejí jen málo. Významnější jsou zdroje antropogenní, především nedokonalé spalování organické hmoty. Vznik PAHs má dvě fáze: pyrolýzu při teplotách nad 400 °C, při níž vznikají jednodušší látky, vesměs radikály a následující pyrosyntézu, kdy při 400–800 °C vznikají PAHs a další složky PACs. Optimum je kolem 700 °C. (viz **obr. 3.14**). Za stejných podmínek spalování klesá tvorba PAHs v pořadí:

aromáty > cykloalkany > alkeny > alkany

a pro paliva:

uhlí > lignit > dřevo > odpadní oleje > mazut > topné oleje.

Významnými zdroji jsou domácí topeniště na tuhá paliva, spalovny, požáry, doprava. Dálkovým transportem ovzduším a resuspendací sedimentů se mohou PAHs dostávat daleko od míst vzniku.



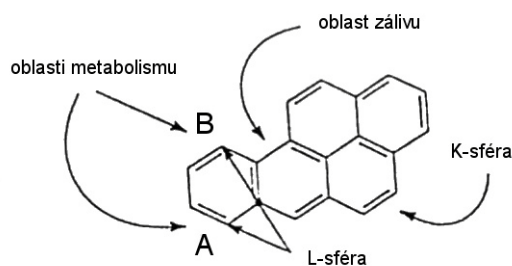
Obr. 3.14 Mechanismus vzniku polycyklických aromatických uhlovodíků pyrolytickými reakcemi při nedokonalém spalování uhlíkatých materiálů [Metcalf]

V atmosféře jsou pozadové hodnoty celkových PAHs 0,1–10 ng.m⁻³, ale ve velkých městech mohou být až ve stovkách ng.m⁻³. V našich podmínkách jsou obsahy v zimě několikrát vyšší než v létě. Mutagenita vzduchu v zakouřených místnostech je však řádově vyšší než vnější ovzduší. V povrchových vodách je jen asi třetina PAHs rozpuštěna, zbytek je sorbován. Kontaminanty zčásti sedimentují, odpařují se, či se kumulují ve vodních organismech, menší část podléhá fotooxidaci. V půdě převažuje adsorpce nad odpařováním, dochází k částečné mikrobiální degradaci. Z rostlin kumulují PAHs zejména druhy s velkou listovou plochou, např. jehličnany, a to v kutikulárním vosku. Příjem kořeny je zřejmě málo významný.

Nekuřáci přijímají >90 % PAHs potravou, u kuřáků je rozhodující příjem z cigaret. Zvýšený příjem mají lidé konzumující ve větší míře maso upravené pečením, grilováním a uzením, ale také vegetariáni, kteří mají vysokou spotřebu cereálií, kontaminovaných imisemi. Podíl imisí na celkovém příjmu činí asi 65–85 %, jen zbytek tvoří PAHs vytvořené tepelnými úpravami potravin. Z úprav potravin je největším zdrojem kontaminace opékání v otevřeném plameni. Česká nejvyšší přípustná koncentrace benzo[a]pyrenu v masných a uzených výrobcích je 3 µg.kg⁻¹, 30 µg.kg⁻¹ sumy vyjmenovaných PAHs, pro tuky a oleje jsou obdobné limity 2 a 20 µg.kg⁻¹.

Akutní toxicita PAHs nehrozí. Nejvyšší mutagenitu vykazují uhlovodíky s pěti kondenzovanými benzenovými jádry. Skutečná biologická účinnost směsi PAHs je nižší než účinnost jednotlivých čistých látek, protože se uplatňuje jak synergismus (kokarcinogeny), tak účinnější antagonismus (inhibitory karcinogeneze). U nejlépe toxikologicky prostudovaného benzo[a]pyrenu se zjistilo, že je 5–7x rizikovější při vdechování než přijímaný v potravě. PAHs vyvolávají především rakovinu kůže a plic.

PAHs jsou za fyziologických podmínek téměř inertní sloučeniny. Genotoxické účinky vyvolávají až produkty metabolických transformací, neúčinnější jsou dihydrodiolepoxydy. Nejreaktivnější polohy jsou v důsledku rozložení π-elektronů v oblasti tzv. L-sféry v blízkosti tzv. zálivu (angl. bay region). Rizikovým produktem benzo[a]pyrenu je proto 9,10-epoxybenzo[a]pyren-7,8-diol, přičemž uhlíky 9 a 10 jsou na **obrázku 3.15** označeny B a uhlíky 7 a 8 jako A.



Obr. 3.15 Souvislost struktury benzo[a]pyrenu s reaktivitou a karcinogenní aktivitou

V prostředí jsou stálejší a karcinogenně účinnější **nitroderiváty PAHs**, zejména 1-nitropyren a 2-nitrofluoren. Ty představují až 90 % mutagenity ve výfukových plynech a vznikají především při provozu diesellových motorů. Jsou sorbovány na velmi malých částicích prachu, takže pronikají hluboko do plic. Jejich genotoxicita je podstatně vyšší než akutní toxicita. Látkou s největší známou mutagenitou je 3-benzanthron, který byl popsán rovněž jako složka výfukových plynů diesellových motorů.

3.2.3 Ftaláty

Ftaláty (angl. phthalates) jsou estery kyseliny ftalové (benzen-1,2-dikarboxylové). Patří mezi rozšířené plastifikátory (změkčovadla) umělých hmot, do silně měkčeného PVC se přidávají až v množství 40 % hm. V menší míře se používají, resp. používaly i v mnoha dalších směrech - např. kosmetice, motorových mazivech, při aplikaci pesticidů. Důsledkem je výskyt v prakticky všech člancích potravního řetězce. Jejich toxicita byla dlouho posuzována shovívavě, nyní jsou řazeny mezi kumulativní jedy srovnatelné např. s PCBs. Přehled hygienicky nejzávažnějších ftalátů je uveden v **tabulce 3.7**.

Tab. 3.7 Přehled vlastností nejzávažnějších ftalátů

Název	Zkratka	Molekulová hmotnost /Da/	Teplota tání /°C/	Teplota varu /°C/	Rozpustnost ve vodě při 25 °C /mg.l ⁻¹ /	log K _{ow} při 25 °C
Dimethylftalát	DMP	194,2	0,0	282	4000	1,56
Diethylftalát	DEP	222,2	-40,5	296,1	1080	2,47
Dibutylftalát	DBP	278,3	-35	340	11,2	4,72
Di- <i>n</i> -oktylftalát	DOP	391	-25	220	nerozp.	
Di-(2-ethylhexyl)-ftalát	DEHP	391	-50		0,3	5,11

Jak je zřejmé z údajů tab. 3.7, jsou nejrozšířenější di-*n*-oktylftalát a di-(2-ethylhexyl)-ftalát lipofilní, takže se hromadí v lipidových složkách potravního řetězce. Ve vodě jsou rozpustné jen velmi málo, ale i to je třeba z toxikologického hlediska brát v úvahu. Lépe se rozpouštějí v ethanolu. Do potravin se dostávají především migrací z umělých hmot obalů, zásobníků, potrubí aj., a to zejména do potravin s vysokým obsahem tuků a do alkoholických nápojů.

Ftaláty jsou v přírodě naštěstí méně perzistentní než např. chlorované sloučeniny. V půdě a ve vodě hydrolyzují na kyselinu ftalovou a příslušné alkoholy podléhající biodegradaci. Při nízkých teplotách spalování se však mohou odpařit a dostat se do ovzduší. Při vdechování jsou výrazně toxičtější než při příjmu v potravě.

Za nejzávažnější riziko při dlouhodobé kumulaci se považuje narušení reprodukčních schopností zvířat i lidí. V posledních letech se některé z ftalátů považují i za potenciální karcinogeny. I ftaláty přecházejí do mateřského mléka. Relativně nejrizikovější je di-*n*-oktylftalát. Soudobé české hygienické limity jsou (pro součet obsahů di-*n*-oktylftalátu a di-(2-ethylhexyl)-ftalátu) 1 mg.kg⁻¹ pro lihoviny, 2 mg.kg⁻¹ pro potraviny skupiny A (např. mléko) a 4 mg.kg⁻¹ pro skupinu B (např. některé mléčné výrobky).

3.2.4 Nově se objevující kontaminanty

V této kapitole jsou zmíněny nově se objevující kontaminanty (angl. emerging contaminants), a to jak anorganické látky, tak látky organické, o kterých se předpokládá, že by se mohly stát látkami způsobujícími nejen ekologické, ale nakonec i zdravotní problémy. Část látek, např. antibiotika, endokrinní disruptory atd., bude uvedena v kapitole 5.3. Následující látky samozřejmě představují jen některé z těch, které se mohou stát ekotoxikologickým problémem.

Antimon

Toxicita antimonu může být jak akutní, tak chronická. Jeho koncentrace v pitné vodě je tedy sledována a měla by být regulována. V USA, Kanadě, Evropě a Japonsku se dovolené hodnoty koncentrací v pitné vodě pohybují v rozmezí 2–6 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V ČR činí NMH (nejvyšší mezní hodnota) (vyhláška 252/2004 Sb. se změnami 187/2005 Sb. a 293/2006 Sb.) 5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Kontaminace antimonem může pocházet z výroby mědi a olova, nebo z ropných rafinérií, ale nejnovější studie ukazují, že se může vyluhovat z PET (polyethylentereftalátových) lahví. Při jejich výrobě se totiž používá oxid antimonitý jako katalyzátor a hotový plast může obsahovat více než 100 mg antimonu na kg plastu. Např. minerální vody zakoupené v Německu vykazovaly počáteční hodnoty koncentrace antimonu 0,73 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a po šesti měsících skladování se koncentrace zvýšila na 1,51 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Tato hodnota se může ještě zvýšit působením vyšší teploty a přítomností např. kyseliny citronové obsažené v nápojích. V horkých letních dnech, uvnitř automobilů, garáží atd., může např. při teplotě 80 °C dosáhnout koncentrace antimonu dovolené limitní hodnoty již po dvou dnech.

Nanomateriály

Jako nanomateriály se označují podle BSI (British Standard Institution) a ASTM (American Society for Testing Materials) všechny materiály s jedním rozměrem pod 100 nm. V této skupině materiálů jsou definovány nanočástice jako materiály nejméně se dvěma rozměry mezi 1–100 nm. Nanočástice existují v životním prostředí odjakživa a jsou jednak přírodního a jednak antropogenního původu. Nanočásticím ve vzduchu se obvykle říká ultrajemné částice, ve vodě a půdě jsou to převážně koloidy, typicky huminové, a fulvokyseliny a hydratované ionty železa a manganu. V poslední době byly připraveny nanomateriály vykazující unikátní mechanické, katalytické, optické a elektrické vlastnosti a zájem o ně vzrůstá exponenciálně. Nanočástice můžeme rozdělit do pěti skupin:

- uhlíkaté nanomateriály,
- oxidy kovů,
- polovodičové materiály,
- nanočástice železa, stříbra a zlata,
- nanopolyмеры, např. dendrimery.

Do první skupiny nanočástic se řadí uhlíkaté nanotrubičky (CNTs – carbon nanotubes), jejichž počátek se datuje do roku 1985 – příprava fullerenu, což je dutý kulovitý útvar složený ze 60 atomů uhlíku. CNTs materiály jsou řazeny mezi ostatní tyčinkovité a trubičkovité nanočástice z toho důvodu, že existují obavy, že mohou vyvolat podobné zdravotní problémy jako asbest. Celosvětová produkce uhlíkatých nanočástic se odhaduje v současné době na 1500 t za rok. Do druhé skupiny patří oxid titaničitý a oxid zinečnatý. První z těchto látek se hojně používá jako katalyzátor fotochemických reakcí, dále ve fotovoltaických článcích a fotoaktivních nátěrech. Oba oxidy našly významné použití v kosmetice a jejich současná produkce činí cca 1000 t za rok. Polovodičové materiály jsou známy jako tzv. kvantové tečky (= quantum dots) a užívají se především v biologii, biochemii a v medicíně v oblasti cílené terapie různých chorob. Ze skupiny nanočástic kovů je nejvíce rozšířena aplikace nanočástic stříbra (textilie, např. ponožky, obvazy či vzduchové filtry, zubní pasty, produkty pro kojence, vysavače, pračky, ledničky atd.). Dendrimery našly použití v mnoha oblastech biologie a medicíny, např. chemické senzory, modifikované elektrody, terapeutické prostředky na léčení chorob vyvolaných priony atd.).

V současné době nejsou bohužel k dispozici žádná data o koncentraci nanočástic v životním prostředí, nicméně je třeba posuzovat nezávadnost všech výše uvedených materiálů velmi obezřetně. Možné mechanismy toxicity na buněčné úrovni zahrnují porušení buněčné membrány, nebo membránového potenciálu, oxidaci proteinů, genotoxicitu, tvorbu reaktivních kyslíkatých radikálů, přerušeni transportu elektronů a uvolňování toxických látek.

Sucralosa

Sucralosa je umělé sladidlo známé pod obchodním názvem Splenda nebo SucraPlus a je používáno zejména v poslední době velmi často jako náhrada klasických umělých sladidel, např. sacharinu, aspartamu atd. Je cca 600x sladší než sacharosa a je teplotně stálé, což je předurčuje pro použití v pekařských výrobcích. Je široce používáno v USA, v EU bylo povoleno používání v roce 2004. Jeho stálost je způsobena přítomností třech atomů chloru v molekule (vyrábí se selektivní chlorací sacharosy) a je tedy perzistentní v životním prostředí. Jeho poločas setrvání ve složkách životního prostředí se odhaduje na několik let. Při zachování doporučené denní dávky $1,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ nebyly pozorovány žádné zdravotní problémy. Na základě měření koncentrace sucralosy v řekách 27 evropských států bylo konstatováno, že koncentrace dosahují maximální hodnoty $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ s tím, že nejvyšší obsah sucralosy byl nalezen ve vzorcích z Německa a východní Evropy.

3.2.5 Ropné produkty

Ropné látky jsou cizorodou složkou přírodního prostředí. Proto jsou rizikem i nevelké úniky pohonných hmot a různých olejů. Benzin se do půdy vsakuje několikrát rychleji než voda, nejčastěji rychlostí 0,1–0,7 metrů za hodinu, a to nejsnadněji do písčitéch půd. Po dosažení hladiny podzemní vody začnou ropné látky pronikat horizontálně a pohybují se po povrchu vody. Ropné látky naruší pronikání kyslíku do půdy, čímž ohrozí život půdních organismů. Zhorší se i filtrační a samočisticí schopnosti půdy. Postupně se s vodou vytvářejí emulze a ropné látky se vymývají do hlubších půdních a horninových vrstev. Přírodní odbourávání je minimální - např. u minerálních olejů trvá 30–40 let. Jsou však vypracovány nákladné technologie dekontaminace baktériemi, pro které jsou ropné uhlovodíky živným substrátem.

Na vodu působí ropné látky nepříznivě zejména třemi směry:

- ovlivňují pach a chuť vody. Uvádí se, že litr ropné látky smyslově znehodnotí asi milion litrů vody. Takovou vodu nelze použít k pití či přípravě pokrmů, ale ani k zavlažování zeleniny, či k chovu ryb,
- mění fyzikální vlastnosti vody i její chemické složení. I velice nízká rozpustnost - asi 0,015 % u automobilního benzínu a 0,002 % u motorové nafty - již ovlivňuje vlastnosti vody. Na jejím povrchu se vytváří film o tloušťce od asi 0,02 mm do několika milimetrů. Při tloušťce vyšší než 0,5 mm je již zřetelně omezen přístup vzdušného kyslíku do vody a nastávají
- změny biologického a mikrobiálního života ve vodě. Může dojít až k dušení ryb, vodních živočichů a k utopení ptáků, kterým se rozpouští ochranný lipidový povrch. Mění se složení mikroflóry ve prospěch anaerobní složky, takže dochází k hnilobnému rozkladu biologických složek vody.

Část ropných látek lze z povrchu proudící vody zachytit mechanicky nornými stěnami, část lze adsorbovat na přidávaný práškový materiál s velkou povrchovou plochou (vapex). Tím se na povrchu vody vytvoří pěna, kterou lze odstranit.

Methyl-terc.butylether

Methyl-terc.butylether (MTBE) je těkavá, hořlavá a bezbarvá kapalina, nemísitelná s vodou, která se přidává jako kyslíkatá látka do benzínu pro zlepšení spalování a zvýšení oktanového čísla. Snadno se dostává do životního prostředí při čerpání či úniku pohonných hmot obsahujících právě MTBE. Tato látka dodává vodě velmi nepříjemnou chuť již při velmi nízkých koncentracích (5–15 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Vzhledem k vysoké rozpustnosti ve vodě postupuje půdou rychleji než ostatní složky pohonných hmot, které se sorbují na povrchu půdy, nebo v její struktuře, a znečišťuje tak velmi rychle půdu a podzemní vody. MTBE není klasifikován jako humánní karcinogen, ale ve vyšších koncentracích může být rizikovým faktorem pro lidské zdraví. Vedle čerpacích stanic se MTBE může vyskytovat spolu s polycyklickými aromatickými uhlovodíky a těžkými kovy ve vodách odtékajících z dopravních ploch. V ČR je udávána koncentrace MTBE v těchto vodách 0,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Výhodou MTBE je, že není perzistentní a dobře se biologicky odbourává v aerobním prostředí.

3.3 Stockholmská úmluva

Stockholmská úmluva (Stockholm Convention) o perzistentních organických polutantech (POPs) je globální smlouva ochraňující lidské zdraví a životní prostředí před škodlivými účinky perzistentních organických sloučenin. Úmluva byla sjednána v roce 2001 v rámci programu OSN pro životní prostředí a na základě následujících legislativních kroků vstoupila v platnost 17. května 2004. K 5. prosinci 2008 dosáhl počet států, které smlouvu ratifikovaly, čísla 162. Smlouva se soustředila na odstranění nebo snížení obsahu základních 12 látek v životním prostředí, uvedených v následující tabulce (tzv. „Dirty Dozen“, čili „špinavý tučet“):

Organochlorové pesticidy	Aldrin
	DDT a metabolity
	Dieldrin
	Endrin
	Heptachlor
	Chlordan
	Mirex
	Toxafen
Průmyslové produkty	Hexachlorbenzen
	Polychlorované bifenyly
Průmyslové vedlejší produkty	Polychlorované dibenzodioxiny
	Polychlorované dibenzofurany

V květnu 2009 byl seznam rozšířen o následující látky:

chlordekon, α -, β - a γ -hexachlorcyklohexan (lindan), hexabrombifenyl, tetrabromdifenylether, pentabromdifenylether, hexabromdifenylether, heptabromdifenylether, pentachlorbenzen a perfluoroktansulfonovou kyselinu a její soli.

Webová stránka: <http://chm.pops.int/>

Literatura k dalšímu studiu

1. Bencko, V. – Cikrt, M. – Lener, J.: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Publ. Praha, 1995, 288 s.
2. Cao, X.L.: Phthalate esters in foods: Sources, occurrence, and analytical methods. *Compreh. Rev. Food Sci., Food Safety*, **9**, 2010: 21-43.
3. Hajšlová, J. – Vávrová, M.: *Problematika PCB a dalších organických kontaminantů v zemědělství*. Stud. inf. ÚZPI Praha, ř. Výživa a potraviny, 1991, č. 3, 50 s.
4. Hamasaki, T. – *et al.*: Formation, distribution, and ecotoxicity of methylmetals of tin, mercury, and arsenic in the environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1995:45-91.
5. Holoubek, I.: *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí*. Český ekologický ústav Praha, 1996, 136 s.
6. Hwang, H.M. – Hu, X. – Zhao, X.: Enhanced bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by environmentally friendly techniques. *J. Environ. Sci. Health C*, **25**, 2007: 313-352.
7. Kalač, P.: *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany v životním prostředí*. Český ekologický ústav Praha, 1995, 56 s.
8. Klaine, S.J. – *et al.*: Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability and effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, 2008: 1825-1851.
9. Martino-Andrade, A.J. – Chahoud, I.: Reproductive toxicity of phthalate esters. *Molec. Nutr. Food Res.*, **54**, 2010: 148-157.
10. Merian, E. (Ed.): *Metals and their compounds in the environment*. VCH Weinheim, 1991, 1438 s.
11. Nieboer E., Richardson D.H.S.: The replacement of the nondescript term "heavy metals" by biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. (Ser B)*, **1**, 1980: 2-26.
12. Richardson S.D.: Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* **81**, 2009: 4645-4677.
13. Safe, S.: Toxicology, structure-function relationship, and human and environmental healths impacts of polychlorinated biphenyls: progress and problems. *Environ. Health Persp.*, **100**, 1992: 259-268
14. Staples, C.A. – *et al.*: The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, **35**, 1997: 667-749.
15. Tylová E.: Radonový program ČR. *Vodní hosp.*, **45**, 1995:159-161.

16. Vasilyeva, G.K. – Strijakova, E.R.: Bioremediation of soils and sediments contaminated by polychlorinated biphenyls. *Microbiology*, **76**, 2007: 639-653.
17. Wallace, L.A.: Human exposure and body burden for chloroform and other trihalomethanes. *Rev. Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1997:113-194.
18. Weber, R. – *et al.*: Dioxin- and POP-contaminated sites – contemporary and future relevance and challenges. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **15**, 2008: 363-393.

4. ATMOSFÉRA

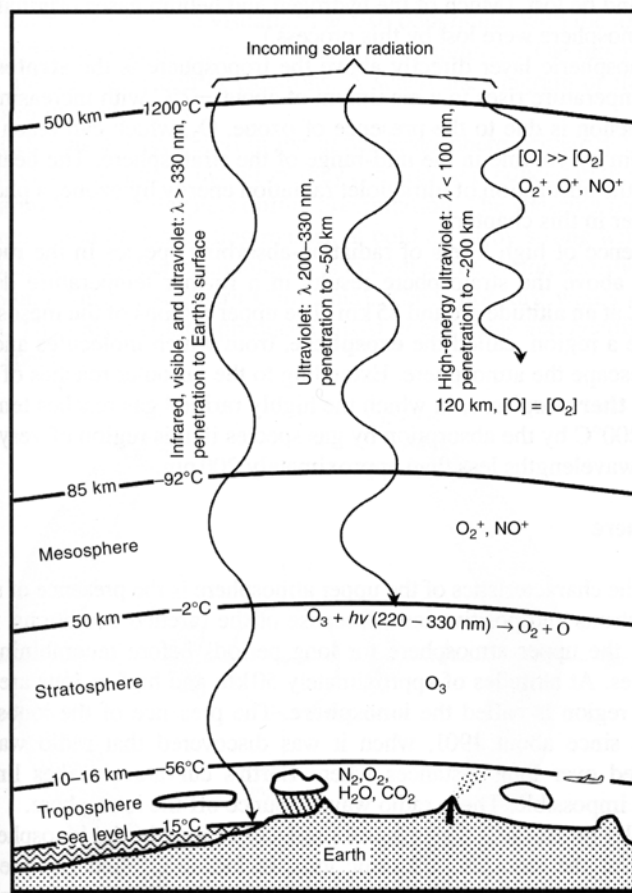
4.1 Základní charakteristika

Atmosféra je vrstva plynů, která obklopuje Zemi (= plynný obal Země). Určuje klima a počasí, tedy základní podmínky života. Je relativně dobře promíšená, takže podle jejích změn lze nejdříve sledovat biogeochemické změny. Cirkulací atmosféry se transportují jednotlivé chemické složky - zejména voda - mezi souší a oceány. Představuje ochranný obal vůči škodlivému působení kosmického záření, protože propouští jen vlnové délky 300 až 2500 nm a zachycuje podstatnou část nebezpečného ultrafialového záření o vlnové délce kratší než 330 nm. Absorbací značného podílu infračerveného záření vyzařovaného povrchem Země zabraňuje extrémním kolísáním teplot, jaká existují na planetách bez obdobné atmosféry.

Nauka o atmosféře se zabývá pohyby vzdušné hmoty, tepelnými bilancemi a také chemickým složením a chemickými reakcemi.

Rozvrstvení (stratifikace) atmosféry

Atmosféru lze rozdělit podle několika kritérií. Podle teploty a hustoty vzduchu v závislosti na nadmořské výšce rozeznáváme následující vrstvy atmosféry (**obrázek 4.1**):



Obr. 4.1 Výškové členění atmosféry (není dodrženo měřítko) [MANAHAN, 2009]

Troposféra – vrstva nejbliže k povrchu Země, výška je mezi 8–16 km v závislosti na nadmořské výšce a ročním období (u pólů jen 8–9 km, nad rovníkem až 17 km). V troposféře je soustředěno až 85 % hmoty celé atmosféry. Troposféru lze rozdělit dále na *planetární hraniční vrstvu* (PBL) a *volnou troposféru*.

PBL – výška je značně rozkolísaná (průměrně 1 km), v letních měsících až několik km, v zimních nemusí existovat vůbec. Charakteristický je pohyb vzduchových mas a jejich mísení, nerovnoměrné rozložení koncentrace stopových plynů a chemismus je variabilní a daný lokálními poměry.

Volná troposféra – vykazuje negativní teplotní gradient (pokles o cca 6,5 °C na 1 km, až -55 °C). Obsahuje podstatnou část vodní páry vyskytující se v atmosféře. Dochází zde ke vzniku oblačnosti, atmosférických srážek. Nedochozí k místně ovlivněnému mísení vzduchových mas.

Tropopauza – velmi chladná vrstva nad troposférou, slouží jako bariéra úniku vodní páry z troposféry do vyšších hladin atmosféry, kde by fotodisociací vody mohlo dojít k úniku vodíku do vesmíru.

Stratosféra – začíná tam, kde ustává pokles teplot a začíná nárůst a končí v místech, kde přestává teplota růst s nadmořskou výškou (mezi 16–50 km). Nejprve se teplota stratosféry nemění (isotermie), potom roste až k hraničním -2 °C, výjimečně může dosáhnout i kladných hodnot. Součástí troposféry je i *ozónosféra* (obsah ozónu okolo 10 ppm ve výšce 20–25 km). Nárůst teplot ve stratosféře je způsoben absorpcí UV záření ozónosférou.

Mezosféra – vrstva ve výškách mezi 50 až 80 km. Je charakteristická prudkým poklesem teploty (-80 až -100 °C) s nadmořskou výškou v důsledku úbytku sloučenin absorbujících sluneční záření.

Termosféra – v této vrstvě teplota s výškou prudce roste, ve výškách 500–700 km dosahuje až 1200 °C vlivem silné absorpce záření o krátkých vlnových délkách (<200 nm).

Exosféra – teplota se s výškou již téměř nemění, vrstva volně přechází v meziplanetární prostor, molekuly a ionty nevratně unikají z atmosféry.

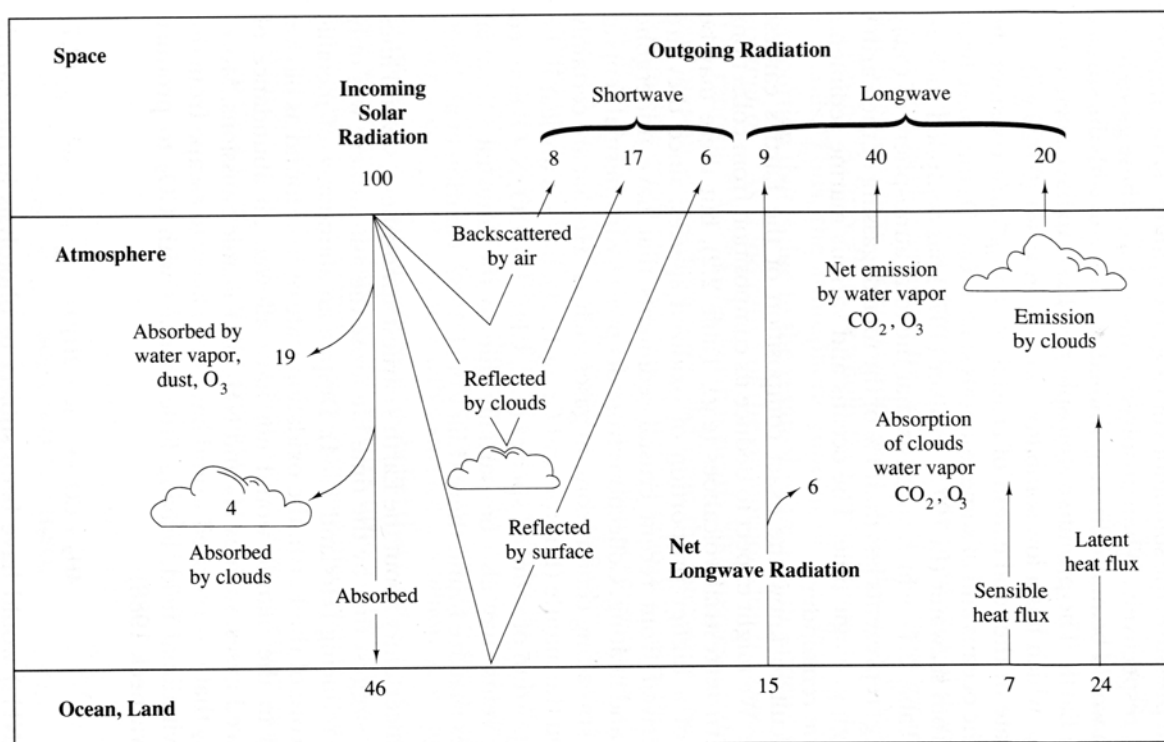
Přechody mezi jednotlivými sférami se nazývají pauzy s označením níže ležící vrstvy.

Průběh **teplot** na zemském povrchu závisí především na poměru intenzit dopadajícího záření a energie vyzářené zemským povrchem. Nejvyšší intenzitu má dopadající viditelné záření o vlnové délce 500 nm, zatímco vyzářované záření má vlnové délky v infračervené oblasti (**IR**) 2000–40000 nm s maximální intenzitou kolem 10000 nm.

Zde je třeba ještě připomenout členění ultrafialového (**UV**) záření. To se vesměs dělí na UV-A s vlnovou délkou 320–400 nm, UV-B o délkách 290–320 nm a UV-C pod 290 nm (někde se uvádí UV-B o vlnových délkách 280–315 nm). Na zemský povrch dopadá složka UV-A a zčásti i UV-B.

Průměrná teplota zemského povrchu je 15 °C. To je dáno skutečností, že vodní páry a v menší míře oxid uhličitý vytvářejí přirozený skleníkový efekt tím, že z vyzářeného infračerveného záření asi polovinu odrazí zpět k zemskému povrchu a jen zbytek propustí

zpět do kosmického prostoru. Relativní údaje o probíhajících pochodech jsou zřejmé z **obrázku 4.2**. Pokud by nedocházelo k zadržování energie atmosférou, klesla by její průměrná teplota na asi $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 4.2 Podstata skleníkového efektu. Údaje o dopadajícím slunečním záření a záření vracejícím se zpět do kosmu jsou v procentech [SCHLESINGER, 1991]

Zemským povrchem absorbovaná část energie se vyzáří jako infračervené záření ($>4000\text{ nm}$). Část se absorbuje vodní parou, mraky a tzv. skleníkovými plyny (viz kap. 4.5.2) a způsobuje vyhřívání atmosféry zdola. Spodní vrstvy troposféry jsou proto nejteplejší. Teplý vzduch je lehčí a stoupá vzhůru, takže troposféru dobře mísí. Rozdíly v teplotách jsou pak příčinou atmosférické cirkulace. Nejvíce se zahřívá okolí rovníku, kde se odpaří velké množství vody. Vodní pára obsahuje značnou energii *skupenského výparného tepla* (angl. latent heat) i tzv. *zjevného tepla* (tj. měřitelného teplotou, angl. sensible heat), daného kinetickou energií molekul. Pára se pak ve vyšších vrstvách ochladí, teplo předá atmosféře a spadne jako tropické deště.

4.2 Vznik, složení atmosféry a chemické reakce základních složek

Prvotní atmosféra se vytvářela před 4,0–3,8 miliardami let. Původně obsahovala lehké plyny (H_2 , He). V průběhu chladnutí Země vznikala tzv. sekundární atmosféra obohacená o plyny uvolňované z horkého povrchu a vulkánů. Tato atmosféra obsahovala dále oxid uhličitý, metan a další uhlovodíky, amoniak, dusík a velké množství vodní páry. První řeky a oceány zapříčinily pokles oxidu uhličitého v atmosféře (křemičitano-uhličitánový cyklus, podrobněji viz kap. 4.5.2.2). S klesajícím obsahem oxidu uhličitého v atmosféře klesala postupně intenzita skleníkového efektu. Maxima intenzity dosáhl skleníkový efekt před asi

800 miliony let (teplota povrchu Země byla 44 °C, tlak 1,4 kPa). Vzdušný kyslík se vytvářel metabolismem zelených rostlin.

Současná atmosféra se skládá z hlavních a minoritních plynů, vodní páry a pevných částic. Její hmotnost je asi $5,1 \cdot 10^{15}$ tun, z čehož voda tvoří jen asi 0,003 % hm. Složení suchého vzduchu ve spodních vrstvách troposféry je uvedeno v **tabulce 4.1**. Zastoupení jednotlivých plynů v atmosféře se značně mění s výškou.

Tab. 4.1 Složení suchého vzduchu ve spodních vrstvách troposféry

Složka	Značka, vzorec	A_r, M_r	[% obj.]	[t]
<i>Hlavní složky</i>				
Dusík	N ₂	28	78,08	$3,9 \cdot 10^{15}$
Kyslík	O ₂	32	20,95	$1,2 \cdot 10^{15}$
Argon	Ar	40	0,93	$6,6 \cdot 10^{13}$
Oxid uhličitý	CO ₂	44	0,038	$2,7 \cdot 10^{12}$
<i>Minoritní složky</i>				
Neon	Ne	20,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{10}$
Helium	He	4	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^9$
Methan	CH ₄	16	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^9$
Krypton	Kr	83,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$	
Vodík	H ₂	2	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^8$
Oxid dusný	N ₂ O	44	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^9$
Oxid uhelnatý	CO	28	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^8$
Xenon	Xe	131,3	$8,7 \cdot 10^{-6}$	
Amoniak	NH ₃	17	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^7$
Oxid dusičitý	NO ₂	46	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^6$
Oxid siřičitý	SO ₂	64	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^6$
Sulfan	H ₂ S	34	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^6$
Ozón	O ₃	48	proměnlivý	asi $3 \cdot 10^9$
Hydroxylové radikály	HO•	17	$10^{-13} - 10^{-10}$	
Suchý vzduch		28,97	100	$5,1 \cdot 10^{15}$

Atmosféra obsahuje vedle plynných složek i částice, označované jako **aerosol**. Ty se svým chováním podobají koloidům, jsou však méně stabilní, protože viskozita vzduchu činí jen asi jednu sedmdesátinu ve srovnání s vodou. Částice jsou různého původu, jejich složení je proto proměnlivé jak časově, tak místně. Jejich zdroji jsou sopečné erupce, popílek z řízeného i neřízeného spalování (požárů), půda odnesená větrnou erozí, soli z oceánů po odpaření vody z kapének, soli vznikající reakcemi v atmosféře, pyly a výtrusy hub a plísni (ty způsobují často alergie, proto pneumo- či aeroalergeny).

Podle vzniku se aerosoly dělí na **disperzní**, které vznikají rozmělněním látek, a **kondenzační**, vznikající srážením par, nebo reakcemi v ovzduší, jejichž produktem jsou tuhé či kapalné látky. **Podle povahy** se jedná o **mlhy**, což jsou kapalné aerosoly, **prachy** jako tuhé aerosoly disperzní a **dýmy** jako tuhé aerosoly kondenzační.

Velikost částic aerosolů se pohybuje mezi 0,0001 až 100 μm. Částice o průměru <1 μm se Brownovým pohybem udržují ve vznosu a podléhají dálkovému přenosu. Co do četnosti

v atmosféře převládají částice malé, o hmotnosti však rozhodují částice velké. Hmotnost aerosolů se pohybuje mezi 1–50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a klesá s nadmořskou výškou. Průměrná doba zdržení aerosolů v troposféře je pět dnů, nejrychleji samozřejmě sedimentují částice nejtěžší. Zvláštní postavení mají aerosoly ze sopečných erupcí, které se dostávají až do stratosféry, kde setrvávají až několik let a podléhají dálkovému transportu.

Aerosoly se podílejí na globálním odrazu (reflexivitě) slunečního záření, umožňují heterogenní reakce s atmosférickými plyny a rovněž představují (při průměru $<0,1 \mu\text{m}$) kondenzační jádra pro tvorbu vodních kapének.

4.2.1 Chemické a fotochemické reakce v atmosféře

Většina chemických reakcí probíhajících v atmosféře se odehrává v nejnižších vrstvách, v troposféře. Troposféra je ukončena tropopauzou, ozónová vrstva nad ní je intenzivně ohřívána absorpcí UV záření, takže troposféra funguje jako chemický reaktor, který je jednak ohříván a jednak ozařován Sluncem. Vlivem vysokého obsahu kyslíku v atmosféře je většina fotochemických reakcí oxidacemi (fotooxidacemi).

Chemické reakce v atmosféře podle fází reaktantů lze rozdělit na

- reakce homogenní – odehrávají se v plynné fázi (oxidace SO_2 , komplex reakcí oxidačního smogu atd.),
- reakce heterogenní – probíhají na povrchu částic nebo v kapalně fázi.

Z hlediska typů chemických reakcí probíhají nejčastěji reakce:

- fotochemické,
- acidobazické,
- reakce kyslíku,
- reakce vody.

Chemie atmosféry člení sledované látky obvykle do několika skupin:

anorganické oxidy (CO , CO_2 , NO_2 , SO_2),

oxidující plyny (O_3),

redukující plyny (CO , SO_2 , H_2S),

organické plyny (methan, alkany, alkeny, areny),

fotochemicky aktivní složky (NO_2 , formaldehyd),

kyseliny (H_2SO_4),

zásady (NH_3),

soli (NH_4NO_3 , NH_4HSO_4),

nestálé reaktivní složky (excitovaný NO_2^* , hydroxylové radikály $\text{HO}\bullet$, H_2O_2 , $\text{NO}_3\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{ROO}\bullet$),

pevné a kapalně složky – probíhají zde reakce mezi kapalnými částicemi nebo reakce na povrchu pevných částic.

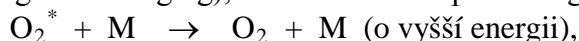
4.2.1.1 Fotochemické reakce

Fotochemické reakce probíhají v důsledku absorpce světla chemickou látkou, a to i bez přítomnosti katalyzátorů a za nízkých teplot. Na chemických dějích v atmosféře se intenzivně podílejí spolu s *excitovanými molekulami* rovněž *volné radikály*, tedy fragmenty atomů či molekul s nesdílenými elektrony a také *ionty*.

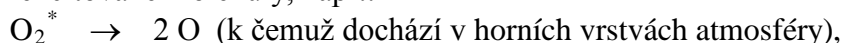
Excitované molekuly se vytvářejí ze stabilních molekul poté, co absorbovaly energeticky bohaté elektromagnetické záření v ultrafialové či viditelné oblasti spektra. Energie a tím i reaktivita těchto molekul jsou značně vyšší než v základním stavu. Absorbací světla může dojít k posunu jednoho ze dvou elektronů ve stejném orbitalu do orbitalu volného o vyšší energetické hladině. Pokud si přesunutý elektron zachová opačný spin vůči někdejšímu partnerovi, jedná se o *singletový stav*, pokud se spin přesunutého elektronu změnil, jde o *tripletový stav*. Singletový kyslík má o $94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vyšší energii než tripletový základní stav a je proto značně reaktivnější.

Excitované složky atmosféry mohou ztrácet svoji energii zejména:

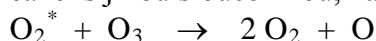
- předáním energie jiné molekule či atomu (M) tzv. fyzikálním zhášením či lapáním (angl. quenching či scavenging), následované disipací energie jako teplo:



- disociací excitované molekuly, např.:



- přímou reakcí s jinou sloučeninou, např.:



- luminiscencí, čili vyzářením elektromagnetické energie



Elektromagnetické záření absorbované v infračervené oblasti není dost energetické na to, aby narušilo chemické vazby, ale poskytne přijímajícím molekulám vibrační a rotační energii.

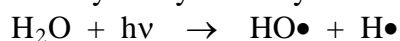
Takto absorbovaná energie je disipována jako již zmíněné tzv. **zjevné teplo**.

Ve výškách atmosféry asi nad 50 km představují **ionty** převládající formu částic, takže se používá termín **ionosféra**. Ionty jsou vytvářeny především UV zářením.

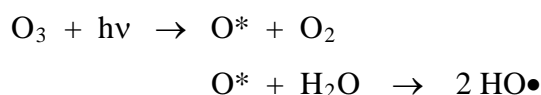
Volné radikály vznikají působením elektromagnetického záření se značnou energií. Jsou velmi reaktivní, podílejí se zejména na tvorbě smogu. Ve vyšších vrstvách atmosféry mají vznikající volné radikály a molekuly dvouatomových plynů tak nízkou koncentraci, že musí urazit značnou dráhu, než dojde ke kolizi s jinou molekulou. Proto je jejich životnost v těchto částech atmosféry jednotky až desítky minut. Naproti tomu životnost excitovaných molekul je jen krátká, protože mohou vyzářit energii dříve, než stačí reagovat.

Nejreaktivnějším meziproduktem reakcí v atmosféře je **hydroxylový radikál** HO•. Ten je vytvářen několika cestami:

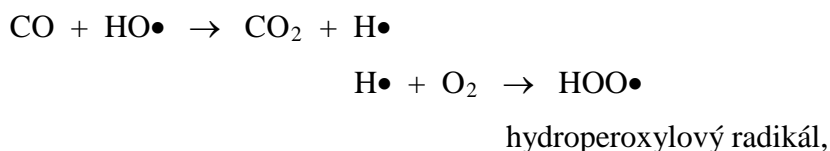
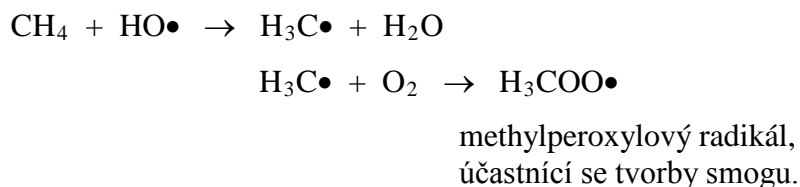
- ve vyšších vrstvách atmosféry fotolýzou vody:



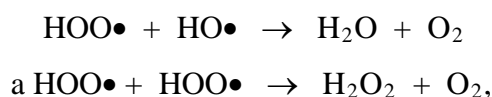
- v poměrně čisté atmosféře vzniká fotolýzou ozónu působením záření o vlnových délkách <315 nm:



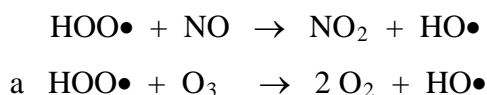
Hydroxylové radikály se v troposféře spotřebovávají především reakcemi s methanem a oxidem uhelnatým:



který buď podlehne terminačním reakcím



nebo reakcím, při nichž se regeneruje hydroxylový radikál:



Ten ale vzniká také rozkladem peroxidu vodíku:



Globální koncentrace hydroxylových radikálů, která podléhá značným výkyvům jak během dne, tak během roku, se pohybuje v rozpětí $0,2\text{--}1,0 \cdot 10^6$ v cm^3 , přičemž vyšší je v tropických oblastech. Severní polokoule má asi o 20 % nižší koncentrace $\text{HO}\bullet$ než polokoule jižní, protože produkuje větší množství oxidu uhelnatého, na jehož oxidaci se radikály spotřebovávají.

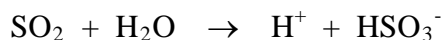
Reakce s hydroxylovými radikály jsou rozhodující pro životnost jednotlivých plynů v atmosféře. Orientační hodnoty jsou uvedeny v **tabulce 4.2**.

Tab. 4.2 Průměrná životnost plynů v troposféře nad severní polokoulí

Plyn	Průměrná životnost	Podíl $\text{HO}\bullet$ na přeměnách plynu [%]
Kyslík	10 000 let	0
Oxid dusný	150 let	0
Methan	10 let	90
Oxid uhelnatý	60 dnů	100
Uhlovodíky C_2 až C_5	1–100 dnů	50–100
Oxid siřičitý	14 dnů	50
Amoniak	14 dnů	10
Sulfan	4 dny	100
Oxidy dusíku NO_x	1 den	100

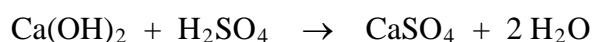
4.2.1.2 Acidobazické reakce

Rozpouštění oxidu uhličitého v atmosférické vlhkosti a následná (slabá) disociace kyseliny uhličité způsobuje slabě kyselý charakter atmosféry. Znečištění atmosféry oxidem siřičitým způsobuje silnější kyselou reakci:

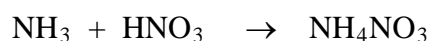


Kyselejší charakter mají kyseliny dusičná a sírová, vznikající oxidací oxidů dusíku, oxidu siřičitého a sulfanu. Tyto látky v atmosféře jsou odpovědné za vznik kyselých dešťů (viz kap. 4.3.1).

Bazické látky jsou v atmosféře zastoupeny mnohem méně. Nejčastěji se jedná o částice oxidu, hydroxidu a uhličitanu vápenatého z popela nebo těžby a zpracování vápence. Bazické látky neutralizují kyselou složku atmosféry, např.:

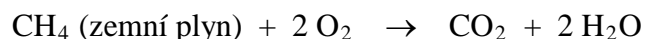


Podstatnou bazickou látkou v atmosféře je plynný amoniak (kap. 4.3.1). Je to jediná ve vodě rozpustná zásada, která může neutralizovat atmosférické kyseliny:

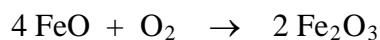


4.2.1.3 Reakce atmosférického kyslíku

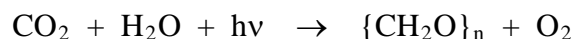
Kyslík je důležitou chemickou složkou mezi atmosférou, litosférou, hydrosférou a biosférou. Podílí se na reakcích, při kterých vzniká energie, tj. buď spalování organické hmoty, nebo metabolické dráhy v živých organismech. V obou případech ideálně vzniká oxid uhličitý a voda.



Kyslík je využíván i v procesech zvětrávání:



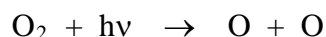
Fotosyntéza je děj, kterým se kyslík vrací do atmosféry. Tento děj probíhá v zelených organismech za přispění energie (hv) slunečního záření:



schematické označení sacharidů

V horních vrstvách atmosféry v důsledku velmi nízké koncentrace kyslíku existují kromě běžné molekuly kyslíku O_2 i další formy, jako atomární kyslík O , excitované molekuly kyslíku O_2^* a ozón O_3 . Atomární kyslík je za normálních podmínek značně reaktivní a proto nestálý. Naopak tomu je v podmínkách termosféry, kde je velmi nízký tlak, takže téměř

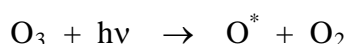
nedochází ke kolizím jednotlivých látek mezi sebou. Atomární kyslík vzniká fotochemickou reakcí za působení UV záření:



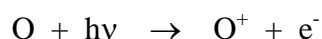
Vlivem fotodisociace neexistuje ve vysokých výškách téměř žádný molekulární kyslík. Atomární kyslík v atmosféře se může nacházet v základním nebo excitovaném stavu. Excitovaný atom kyslíku vzniká v důsledku vysokoenergetických reakcí:



nebo rozkladem molekuly ozónu:

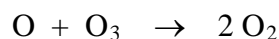
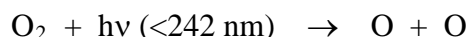


Pokud je atomární kyslík ve vysokých výškách ozářen UV zářením, vzniká kation:

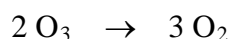


Kationty O^+ se vyskytují v *ionosféře*. Uprostřed ionosféry se tvoří ionty O_2^+ reakcí O^+ s molekulárním kyslíkem O_2 .

Stratosférický ozón vzniká a zaniká těmito přirozenými pochody:



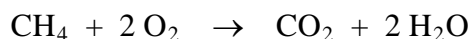
Tento děj by byl bez antropogenních zásahů setrvalý. Překvapující je rozsah: denně se vytváří a zaniká kolem 350 tisíc tun ozónu. Lidstvo však tento přirozený pochod narušilo exhalacemi sloučenin obsahujících chlor (freony), resp. i brom (halony). Mezi další látky narušující ozónovou vrstvu patří NO , NO_2 , $\text{HO}\bullet$, $\text{HOO}\bullet$. Ozón je značně nestálý, po ozáření se rozpadá na molekulární kyslík:



Podrobnější informace o ozónové vrstvě budou uvedeny v kap. 4.5.1.

4.2.1.4 Atmosférická voda

Úniku vody z atmosféry zabraňuje prudký pokles teplot v tropopauze. Stratosférická voda vzniká fotochemickou reakcí methanu, což lze sumárně vyjádřit jako:



Voda slouží jako zdroj hydroxylových radikálů ve stratosféře (vznik viz kap. 4.2, reakce viz kap. 4.2.1.1 a 4.3.1).

4.3 Polutanty atmosféry a jejich chemické přeměny

Znečištění ovzduší je stav, kdy se v něm vyskytují látky, které v určité koncentraci, nebo po určité době působení mohou u člověka narušovat pocit pohody a mohou ohrožovat nebo poškozovat zdraví lidí a dalších živých organismů, ale i neživou část přírody a lidské výtvoř. Používají se zejména následující pojmy:

- **exhalace** či exhaláty jsou škodlivé látky unikající ze zdrojů do ovzduší a měnící jeho přirozené složení,
- **zdroj znečištění** je místo nebo zařízení, kde vznikají a odkud do ovzduší unikají škodlivé látky. Podle původu jde o zdroje přírodní (půdní prach, sopky), či umělé, tj. z lidské činnosti (antropogenní); podle velikosti bodové (komíny) či plošné (půda, velké lomy),
- **emise** je množství škodlivin vyloučené do ovzduší určitým zdrojem za určitou dobu. **Emisní faktory** vystihují množství polutantu uvolňované do ovzduší ze zdroje určité činnosti. Vyjadřují se obvykle v jednotkách hmotnosti polutantu emitovaného na jednotku hmotnosti produktu, nebo vyrobené energie, nebo spotřebované suroviny (např. spáleného paliva),
- **imise** je skutečný obsah škodliviny v ovzduší, protože emise podlehly změnám - rozptylu, depozicím suchým i mokřým, chemickým přeměnám,
- **depozice** jsou **suché** (spad), které vznikají sedimentací pevných částic a **mokřé** (srážky), kdy jsou pevné částice strženy vodou, nebo jsou plyny rozpuštěny ve vodě.

Vyjadřování koncentrací

- a) buď v $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,
- b) nebo v $\text{ppm} = \text{ml}\cdot\text{m}^{-3} = 0,0001 \text{ \% obj. a}$
 $\text{ppb} = \mu\text{l}\cdot\text{m}^{-3} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ \% obj.}$

Tyto údaje jsou vyjádřeny při normálním tlaku 101325 Pa, avšak při 25 °C, proto se při přepočtu nepoužívá obvyklých 22,4 dm³ platících pro 0 °C, ale 24,45 dm³. Přepočty jsou pak následující:

$$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3} = \text{koncentrace v ppm} \cdot M_r : 24,45$$

$$\text{ppm} = \text{koncentrace v mg}\cdot\text{m}^{-3} \cdot 24,45 : M_r$$

Právní předpisy v ochraně ovzduší

Legislativní systém České republiky postihuje emise škodlivin do ovzduší pomocí zákona 86/2002 Sb. (Zákon o ochraně ovzduší a související předpisy, novelizace zákonem 92/2004 Sb.) a nařízením vlády 350/2002 Sb. (Nařízení vlády, kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší). Kontrola ovzduší se vztahuje na tzv. volné ovzduší (shora jmenované zákony), ovzduší ve vnitřním prostředí (upravuje vyhláška MZd 6/2002 Sb.) a pracovním prostředí (Nařízení vlády 178/2001 Sb. a novela 441/2004 Sb.). Dále jsou součástí legislativního systému ochrany ovzduší vyhlášky Ministerstva životního prostředí (Vyhlášky MŽP 355–358/2002 Sb.) a řada hygienických norem. V zákoně o ochraně ovzduší 86/2002 Sb. jsou sjednoceny všechny dříve

přijaté zákony a normy. Tento zákon souvisí se začleněním naší země do legislativního systému Evropské unie (ve smyslu směrnice 96/62/ES). Zákon stanovuje práva a povinnosti osob a působnost státních orgánů při ochraně vnějšího ovzduší (spolu se stanovením poplatků za vypouštění látek znečišťujících ovzduší), zacházení s regulovanými látkami, které poškozují ozónovou vrstvu Země.

Koncem roku 2010 je v závěrečné fázi příprava nového zákona o ovzduší. Po jeho přijetí a vydání (zřejmě v r. 2011) bude třeba seznámit se s jeho zásadními ustanoveními. Tento zákon by měl být v souladu se směrnicí Evropského parlamentu 2008/50/ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduším pro Evropu.

Právní předpisy lze najít v řadě webových stránek a portálů, např. Ministerstva vnitra (www.mvcr.cz), Ministerstva životního prostředí (www.mzp.cz), či portálu veřejné správy (<http://portal.gov.cz>). Roční zprávy o stavu ovzduší lze najít na adrese www.cenia.cz.

Imisní limity

V celoživotním průměru muž dýchá asi 14 m³ vzduchu za den, žena asi 10–11 m³ denně. Z toho představuje alveolární respirace, tj. vzduch dostávající se až do plicních sklípků, asi 10 m³ u mužů a 7–8 m³ u žen. Nejvyšší přípustné koncentrace (imisní limity) jsou hodnoty, které ještě nevyvolávají nepříznivé reakce v lidském organismu. České limity pro základní znečišťující látky jsou uvedeny v **tabulce 4.3**. Jsou odstupňovány jako krátkodobé (hodinové) až dlouhodobé (roční). Podrobné informace lze získat z nařízení vlády č. 350/2002 Sb., v němž je dále uvedena maximální tolerance u každé sledované látky i horní a dolní mez pro posuzování.

Tab. 4.3 Imisní limity (μg.m⁻³) pro základní polutanty ovzduší

Znečišťující látka	1 hodina	24 hodiny	Roční
Suspendované prachové částice (PM 10 [*])	50 ^a	40 ^b	20
Oxid siřičitý	350 ^c	125 ^d	50
Oxidy dusíku (jako NO ₂)	200	-	40
Oxid uhelnatý	10000 ^e	-	-

Pozn.: Hodnota limitu nesmí být překročena více než ^a35x, ^b7x, ^c24x, ^d3x za kalendářní rok.
^e Maximální denní osmihodinový klouzavý průměr
^{*} Frakce částic s převládající velikostí nad 10 μm

Vyhláška Ministerstva životního prostředí ČR č. 553/2002 Sb. (novelizace 42/2005 Sb.) vymezuje oblasti vyžadující zvláštní ochranu ovzduší (zejména vyjmenovaná města a okresy s vysokým imisním zatížením) a stanoví zásady smogových regulačních systémů. Pro účely vyhlášení signálů upozornění a 1. a 2. regulačního stupně (při nichž jsou povinni provozovatelé vybraných zdrojů znečištění snížit emise) byly stanoveny ***zvláštní imisní limity***, uvedené v **tabulce 4.4**. Koncentrace oxidů (SO₂, NO_x) a troposférického (přízemního) ozónu jsou tříhodinovým klouzavým průměrem. K regulacím dochází při překročení některého z limitů.

Tab. 4.4 Zvláštní imisní limity ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

	Signál upozornění	Signál regulace	Signál varování regulační stupeň
Oxid siřičitý	250	500	
Oxidy dusíku (jako NO ₂)	200	400	-
Troposférický ozón	180	-	240

Pevné polutanty atmosféry, jako je poléťavý prach, jsou často nositeli škodlivých látek - těžkých kovů, polyaromatických uhlovodíků aj. Tyto látky jsou souhrnně popsány v kapitole 2 a 3.

4.3.1 Anorganické plyny a kyselé deště

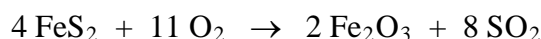
Oxid uhelnatý

Průměrná koncentrace v atmosféře je asi 0,1 ppm (0,000012 % obj.). Asi dvě třetiny jsou meziproduktem oxidace methanu hydroxylovými radikály, asi 20 % vzniká rozkladem chlorofylu na podzim a jen zbytek je antropogenního původu. Spalováním fosilních paliv se ročně vytváří asi 640 milionů tun CO. V městských aglomeracích s intenzivním automobilovým provozem však mohou koncentrace dosáhnout až 50–100 ppm. To již vede ke zvýšení hladiny karboxyhemoglobinu (COHb) v krvi.

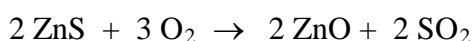
Nad severní polokoulí narůstá koncentrace oxidu uhelnatého o asi 1,5 % relat. ročně. Vzhledem ke krátké životnosti CO jen kolem 60 dnů není jeho koncentrace vyrovnána v celé globální atmosféře. Jako skleníkový plyn je nevýznamný. Oxidace CO hydroxylovými radikály byla popsána v kapitole 4.2.1.1.

Oxid siřičitý

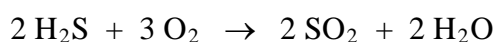
Z lidských činností se SO₂ dostává do atmosféry v množství asi 150 milionů tun ročně, a to zejména spalováním fosilních paliv. V uhlí je síra vázána jednak ve formě pyritu FeS₂, jednak v organických sloučeninách. Při spalování uhlí se pyrit oxiduje:



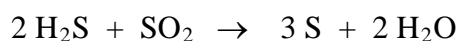
Dalším zdrojem jsou hutě barevných kovů, např.:



Jinou cestou vzniku SO₂ je oxidace sulfanu, pocházejícího zejména z erupcí sopek a rozkladu biomasy:

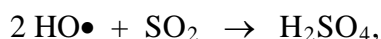


Menší část sulfanu reaguje za vzniku síry vyskytující se kolem jícnu sopek a fumarol:

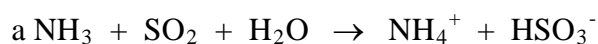
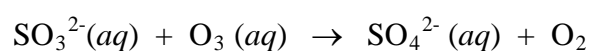


Přeměny SO₂ v atmosféře závisí zejména na teplotě, vlhkosti, intenzitě světla a povrchových vlastnostech částic. Oxid siřičitý tvoří obdobně jako další polutanty částičky aerosolu a podílí se na vzniku mlh. Podléhá několika typům reakcí:

- fotochemické reakce jsou jen pomalé a omezené, protože energie vlnových délek >218 nm v troposféře nejsou pro fotodisociaci SO₂ dostačující,
- fotochemické a chemické reakce za přítomnosti NO_x a/nebo uhlovodíků (zejména alkenů) vedou k oxidaci SO₂ a podílejí se na vzniku fotochemického smogu (viz kap. 4.3.3). Oxidačními činidly jsou HO•, HOO•, O•, O₃ aj. V plynné fázi je nejvýznamnější oxidace hydroxylovými radikály:

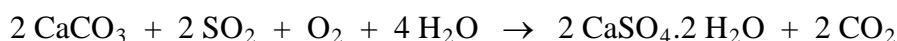


- významná je oxidace SO₂ uvnitř vodních kapiček, která má několik mechanismů, zejména:



- na oxidaci na sírany se rovněž podílejí reakce na povrchu tuhých částic, zejména sazí.

Zvýšení koncentrací oxidu siřičitého v ovzduší se projeví podrážděním očních spojivek, pálením a škrábáním v nose a krku, často dýchacími obtížemi. Při dlouhodobém působení - téměř vždy v kombinaci s dalšími polutanty - jsou důsledkem snížení imunity a celá řada dalších zdravotních poruch. Člověk se na znečištěné ovzduší nemůže adaptovat. Oxid siřičitý je škodlivý i pro rostliny, a to zejména při vyšší vlhkosti a během dne, kdy jsou otevřeny listové průduchy. Závažné je rovněž poškozování staveb a uměleckých děl z vápence, dolomitu a mramoru, kdy dochází ke vzniku ve vodě rozpustných složek. Např. z vápence vzniká sádra:

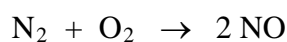


Oxidy dusíku

Za obvyklých podmínek se v ovzduší vyskytují N₂O, NO a NO₂.

Oxid dusný je produkován především (globálně v milionech tun za rok): z neobdělávaných půd 18, přeměnou dusíkatých hnojiv 2,2, spalováním biomasy 6,3 a z oceánů 6,3. V čistých oblastech je jeho koncentrace v troposféře asi 0,3 ppm. Je málo reaktivní, takže je v troposféře velmi stabilní. Patří mezi skleníkové plyny.

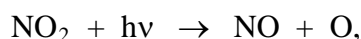
Jako **oxidy dusíku** NO_x se označuje směs NO a NO₂ o proměnlivém zastoupení, která se v číselných údajích vyjadřuje v přepočtu na NO₂. Přírozenou cestou vznikají při blescích a mikrobiální činnosti v půdách, ale lokální nárůst jejich koncentrací je důsledkem spalování fosilních paliv. Antropogenní produkce NO_x se blíží 100 milionům tun ročně. Ve spalovacích motorech vzniká za vysokých teplot tzv. *termický oxid dusnatý*:



Pro štěpení molekulárních plynů na atomy je třeba vysokých energií - pro N₂ 943 kJ.mol⁻¹, pro O₂ 494 kJ.mol⁻¹. Vytvořené atomy jsou značně reaktivní. Druhým zdrojem NO jsou sloučeniny dusíku obsažené ve fosilních palivech - např. v uhlí jsou 0,5–2 % hm. dusíku, a to především ve formě heterocyklických látek.

Oxidace NO na NO₂ je v troposféře rychlá. Produkty oxidace NO_x v ovzduší jsou kyselina dusičná, její soli a estery a také peroxyacetylnitrát (viz kap. 4.3.3). Oxid dusičitý je významnou složkou troposféry. Absorbuje ultrafialové i viditelné záření:

- při <398 nm dochází k fotochemické disociaci



- zatímco při >430 nm dochází k excitaci jeho molekul:



a při 398–430 nm mohou probíhat oba děje. Poločas životnosti NO₂ při přímém slunečním záření je krátký, jen asi 1,5 minuty. Dosud nejsou zcela objasněny důsledky emisí NO_x z nadzvukových letadel pro ozónosféru.

Oxid dusnatý je biochemicky méně aktivní a méně toxický než oxid dusičitý. Oxid dusnatý může blokovat hemoglobin pro přenos plynů, ale protože jeho koncentrace v ovzduší jsou značně nižší než koncentrace oxidu uhelnatého, je jeho riziko podstatně nižší. Akutní expozice 50–100 ppm NO₂ po několik minut až desítky minut vyvolá poškození plic na období několika týdnů, vyšší koncentrace mohou být i smrtelné.

Kyselé deště

Vznikající H₂SO₄ a HNO₃ spolu s kyselinou chlorovodíkovou vytvářené z emitovaného chlorovodíku (např. ze spalování PVC) se z atmosféry vymývají jako kyselé deště (angl. acid rains). Tímto termínem se nazývají srážky obsahující silnější kyseliny, než je rozpuštěný CO₂, zejména o pH nižším než 4,6. Jako kyselé deště se označují spád a srážky obsahující roztoky kyselin, kyselých plynů, jako je např. SO₂ a kyselých solí, např. NH₄HSO₄. Kyselinotvorné plyny setrvávají v atmosféře až několik dnů, takže se dostávají dálkovým transportem stovky až tisíce kilometrů od místa vzniku. Charakteristické obsahy iontů v kyselých srážkách jsou uvedeny v **tabulce 4.5**.

Tab. 4.5 Charakteristické obsahy iontů v kyselých srážkách (pH 4,25) [MANAHAN, 2009]

Kationty	Ekvivalenty.l ⁻¹ x 10 ⁶	Anionty	Ekvivalenty.l ⁻¹ x 10 ⁶
H ⁺	56	SO ₄ ²⁻	51
NH ₄ ⁺	10	NO ₃ ⁻	20
Ca ²⁺	7	Cl ⁻	12
Na ⁺	5		
Mg ²⁺	3		
K ⁺	2		
celkem	83	celkem	83

Kyselá dešť působí škody v řadě směrů:

- přímá fytotoxicita způsobovaná přílišnou kyselostí poškozuje zejména lesy,
- fytotoxické jsou rovněž kyselinotvorné plyny, zejména SO_2 a NO_2 ,
- nepřímá fytotoxicita zásahem do složení půdy, např. uvolňováním Al^{3+} ,
- poškozování dýchacích cest člověka a živočichů. V tomto směru jsou nepříznivé tzv. kyselé mlhy, což jsou aerosoly zejména síranů, pronikající i do budov a silně dráždící dýchací cesty,
- okyselení vodních nádrží s toxicitou pro floru i faunu. Zvláště citlivá jsou horská jezera a toky,
- koroze staveb, kovových konstrukcí, uměleckých děl.

Další plyny

Amoniak se dostává do ovzduší rozkladem exkrementů, biologických zbytků, ale také např. únikem z chladicích zařízení. Protože je rozpustný ve vodě a zásaditý, reaguje s kyselinami sírovou a dusičnou za vzniku amonných solí. Ty se podílejí na tvorbě aerosolů a mají značné korozivní účinky.

Ze sloučenin halogenů je nejzávažnější lokální znečištění ovzduší **fluorovodíkem** v okolí hliníkáren a zpracoven fluoroapatitů na H_3PO_4 , superfosfát aj. Jeho toxicita je značná jak vůči živočichům, tak vůči lesům. Fluorovodík je rovněž součástí sopečných plynů.

Sulfan je vytvářen mikrobiálním rozkladem sloučenin síry a redukcí síranů, uvolňuje se z geotermálních pramenů. V ovzduší se rychle oxiduje na SO_2 a SO_4^{2-} . Sulfan reaguje s řadou kovů za vzniku tmavých sulfidů, což může poškodit např. výrobky či díla obsahující měď, stříbro či olovo.

4.3.2 Organické plyny

Podle původu se dají emitované organické plynné látky členit na **přírozené a antropogenní**. Mezi přírozenými je na prvním místě metan. Nenasycené uhlovodíky produkované rostlinami, zejména ethylen a terpeny, snadno podléhají v ovzduší oxidaci hydroxylovými radikály. Z látek vytvářených lidskou činností jsou na prvním místě uhlovodíky vznikající nedokonalým spalováním. Řada látek může mít značně nepříznivé účinky především v ovzduší uzavřených prostor. Příkladem může být cigaretový kouř, ale také řada plynů a par při výrobě a užití mnoha organických sloučenin.

Organické polutanty se z atmosféry odstraňují několika cestami - suchými i mokřými depozicemi, fotochemickými reakcemi, příjmem rostlinami. Zde hrají velkou roli jehličnaté i listnaté lesy. Vůči lipofilní kutikule mají afinitu především nepolární organické látky, které se nejprve adsorbují na povrchu jehličí či listů a poté jsou transportovány přes kutikulu.

Polutanty, které se týkají více složek životního prostředí, byly souhrnně uvedeny v kapitole 3. Freony a příbuzné látky budou uvedeny v kap. 4.5.1.

Methan

Koncentrace methanu v atmosféře je asi 1,8 ppm, což je podstatně méně než koncentrace CO₂ 380 ppm. Obsah methanu se však ročně zvyšuje o asi 1 % relat., což je dynamika podstatně rychlejší než u oxidu uhličitého. To je závažné proto, že relativní účinnost molekuly methanu na skleníkovém efektu (viz kap. 4.5.2) je asi 20x až 30x vyšší ve srovnání s molekulou CO₂. Roční tvorba methanu je asi 540 milionů tun (viz **tabulku 4.6**), podstatná část se zoxiduje hydroxylovými radikály, ale asi 40 milionů tun zůstává v atmosféře. Průměrná životnost je asi 10 let.

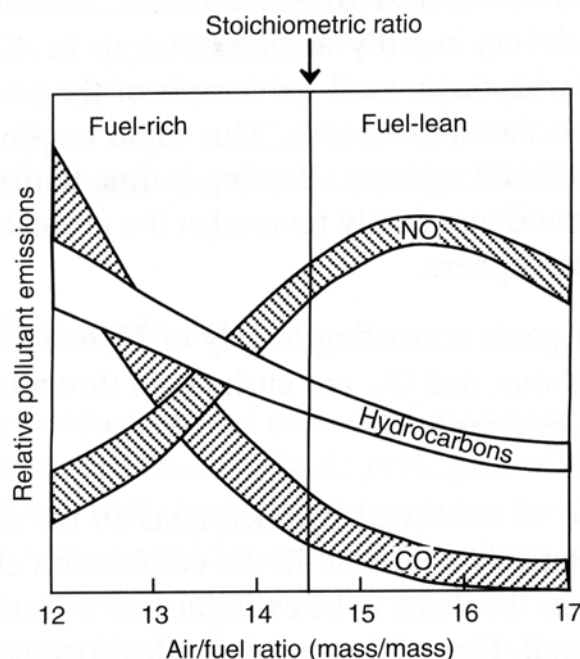
Tab. 4.6 Zdroje atmosférického methanu [SCHLESINGER, 1991]

Zdroj	Miliony tun za rok
Mokřady	115
Rýžoviště	110
Živočichové	80 (z toho 60 skot)
Termiti	40
Oceány	10
Spalování biomasy	55
Těžba uhlí, ropy a zemního plynu	80
Skládky	40
Drobné zdroje	10

Methan je z biologických materiálů, především celulosy, produkován působením anaerobních bakterií a uvolňuje se jako bahenní, skládkový či střevní plyn.

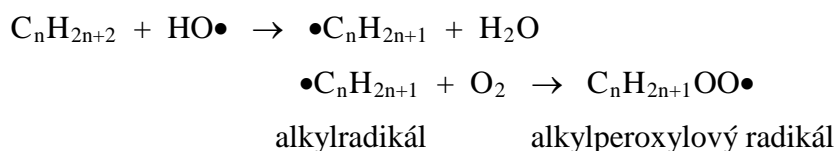
Uhlovodíky ve výfukových plynech

Při nedokonalém spalování ropných produktů, především benzínu, jako pohonných hmot, jsou ve výfukových plynech obsaženy alkany, alkeny a areny. V motorech bez katalyzátorů jsou tyto složky přibližně ve stejném poměru. O jejich obsahu rozhoduje především bohatost směsi, tedy poměr vzduchu vůči palivu (**obrázek 4.3**). Při nižším než stechiometrickém poměru (bohatá směs) je obsah nespálených uhlovodíků vyšší než u směsi chudé s nadbytkem vzduchu.



Obr. 4.3 Vliv bohatosti spalované směsi na obsah polutantů ve výfukových plynech [MANAHAN, 2009]

Alkany jsou v ovzduší atakovány hydroxylovými radikály, dojde ke ztrátě atomu vodíku a vzniku reaktivních alkylradikálů. Ty vytvářejí reakci s molekulou kyslíku alkylperoxylový radikál, který působí jako oxidační činidlo, přičemž ztrácí atom kyslíku a vzniká alkoxylový radikál $C_nH_{2n+1}O\bullet$:



Nízemolekulární alkany jsou touto cestou oxidovány na polárnější sloučeniny, které se vesměs váží na pevné částice, sedimentují a v půdě podléhají biodegradaci.

Alkeny reagují podobným i dalšími mechanismy ještě rychleji než alkany. Obsah arenů ve výfukových plynech roste se zvyšováním podílu aromatických uhlovodíků v bezolovnatých benzinech. Závažnější je však jejich výskyt v cigaretovém kouři v uzavřených prostorách. Reakci s hydroxylovými radikály podléhá jak aromatické jádro, tak navázané alkyly.

4.3.3 Smog

Smog je mimořádná forma znečištění ovzduší, která se vyskytuje v místech s velkou koncentrací průmyslu a/nebo obyvatel. Existují dva typy smogu.

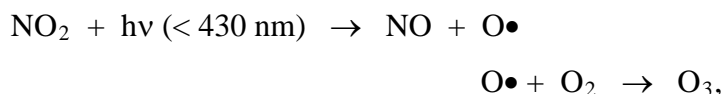
Smog redukční či *londýnský* je kombinací kouře a mlhy (angl. smoke = kouř a fog = mlha). Částičky prachu a sazí fungují jako kondenzační jádra a při vysoké vlhkosti vzduchu vyvolávají vznik hustých mlh. Ve vodních kapičkách jsou rozpuštěny oxidy síry, takže smog

má nepříznivé účinky popsané v kap. 4.3.1. Protože hlavní složkou je oxid siřičitý, označuje se tento typ jako redukční.

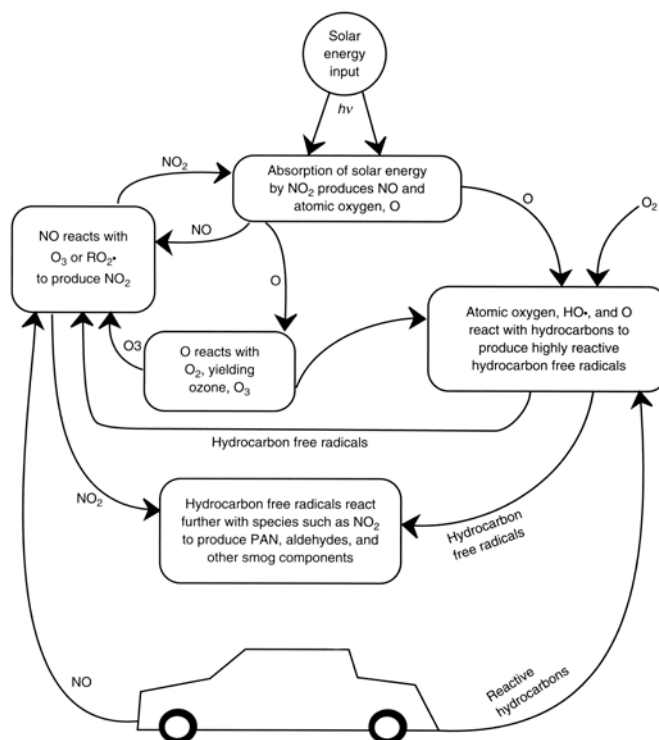
Smog oxidační, neboli *fotochemický* či *losangeleský*, vzniká při značné intenzitě ultrafialového záření a zvýšených koncentracích uhlovodíků a oxidů dusíku. Vzniká i při relativní vlhkosti vzduchu nižší než 60 %. Projeví se středním až silným drážděním očí a dýchacích cest, poklesem viditelnosti pod asi 5 km, poškozováním materiálů, zejména stárnutím pryže, poškozováním porostů. Jako oxidační se označuje proto, že vznikají oxidační složky, zejména ozón.

Uhlovodíky se do ovzduší dostávají z motorových vozidel. Z celkového emitovaného množství je asi 65 % ve výfukových plynech, 20 % uniká z bloku motoru a převodovky jako oleje a 15 % jako palivo odpařené z palivové nádrže a z karburátoru. Jak bylo uvedeno v obr. 4.3, má na obsah uhlovodíků, ale také oxidů uhelnatého a dusnatého značný vliv poměr vzduchu ku palivu. Nemalé emise uhlovodíků a oxidu uhelnatého produkují i letadla, ale jejich počet je nesrovnatelně nižší než automobilů, takže ani v okolí letišť nepředstavují lokální rizika.

V ovzduší, do něhož se dostávají uhlovodíky a oxid dusnatý, se při intenzivním slunečním záření a bez proudění vzduchu vytváří řada oxidačních produktů - ozón, peroxid vodíku, organické peroxidy R-O-O-R', organické hydroperoxidy ROOH a peroxyacylnitráty, zejména peroxyacetylnitrát (**PAN**) CH₃COONO₂ a v menší míře i peroxybenzoylnitrát (**PBN**). Schéma chemických pochodů vedoucích ke vzniku fotochemického smogu je uvedeno jako **obrázek 4.4**. Jedním ze základních pochodů je vznik ozónu:



přičemž druhá reakce probíhá za spoluúčasti třetí složky absorbující energii, kterou jsou obvykle O₂ či N₂.



Obr. 4.4 Schéma vzniku fotochemického smogu [MANAHAN, 2009]

4.3.4 Neviditelný prach

V ČR se v posledních letech nepříznivě vyvíjí obsah velmi jemných prachových částic v ovzduší, označovaných jako PM_{10} (z angl. *particulate matter*) s průměrem do 10 μm . Hlavními zdroji je silniční doprava, lokální vytápění pevnými palivy, velké lomy a staveniště.

Současný imisní limit je $50 \mu g \cdot m^{-3}$ (průměr za 24 hodiny) s možností překročení do 35 dnů v roce, snaha je dosáhnout poklesu pod $20 \mu g \cdot m^{-3}$. Důvodem je řada zdravotních obtíží, které tento prach vyvolává – zejména dráždění dýchacích cest, ztížené dýchání, rozvoj chronického zánětu průdušek a dokonce srdeční příhody.

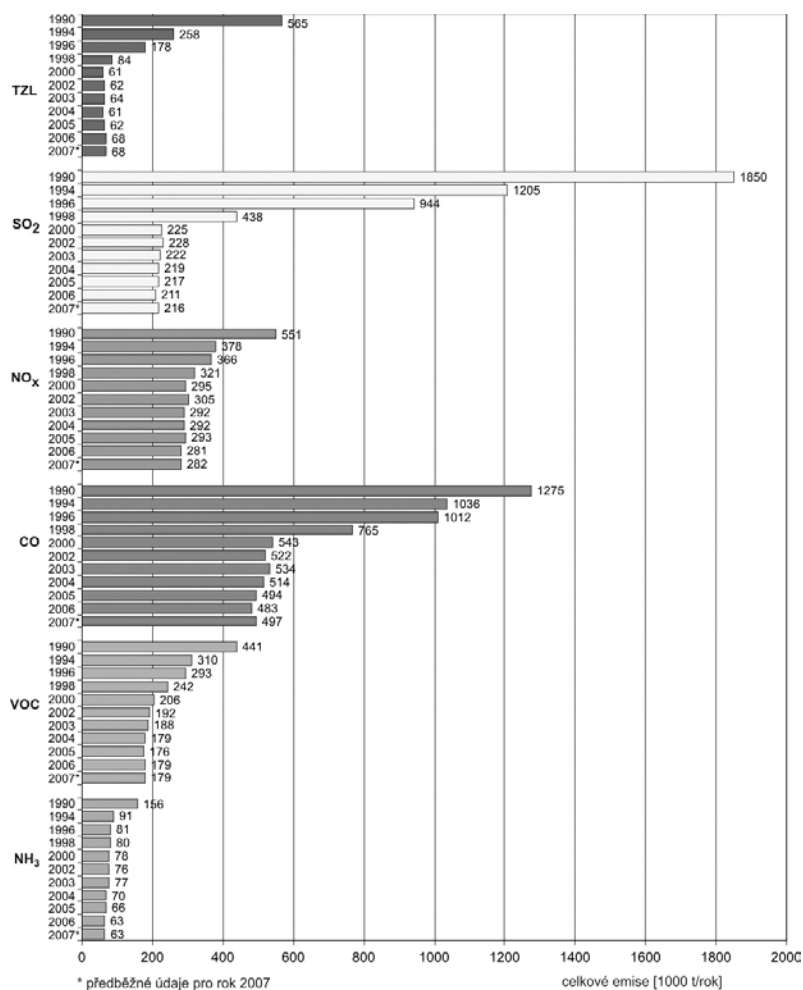
Emise **primárních PM_{10}** (emitovaných přímo ze zdroje) přispívaly v r. 2009 téměř 10 % ke znečištění ovzduší suspendovanými látkami. Přes 90 % představovaly **prekurzory sekundárních částic** (NO_x , SO_2 a NH_3), ze kterých mohou částice PM_{10} vznikat v atmosféře. V r. 2008 činily emise této hlavní skupiny v ČR 366 tisíc tun. Od roku 2000 dochází k mírnému poklesu. Nejhorší je situace na Ostravsku, neuspokojivá v Severočeském kraji a v Praze. Vyskytuje se však i v některých sídlech do 10 tisíc obyvatel jako důsledek spalování tuhých paliv.

V novém zákonu o ovzduší (asi od r. 2011) budou stanoveny také hodnoty pro primární částice $PM_{2,5}$, zdravotně rizikovější než PM_{10} .

K této problematice srovnej kap. 6.2.1.

4.4 Opatření pro snížení emisí

Příznivý vývoj celkových emisí hlavních polutantů ovzduší v České republice v posledních dvou desetiletích je uveden na **obrázku 4.5**. Pokles emisí oxidu siřičitého je především důsledkem odsíření elektráren, ale spolu se snížením emisí prachu souvisel rovněž s poklesem výkonnosti ekonomiky a zčásti i s přechodem na jiné formy vytápění než uhlím v 90. letech. Méně příznivý je v posledních letech vývoj emisí oxidu uhelnatého a uhlovodíků, což souvisí s rychlým nárůstem automobilismu.



Obr. 4.5 Vývoj celkových emisí hlavních složek znečišťujících ovzduší v České republice od roku 1990 [Statistické ročenky ČR]

TZL ... tuhé znečišťující látky, VOC ... těžké organické látky

4.4.1 Rozptyl škodlivin a samočisticí schopnosti ovzduší

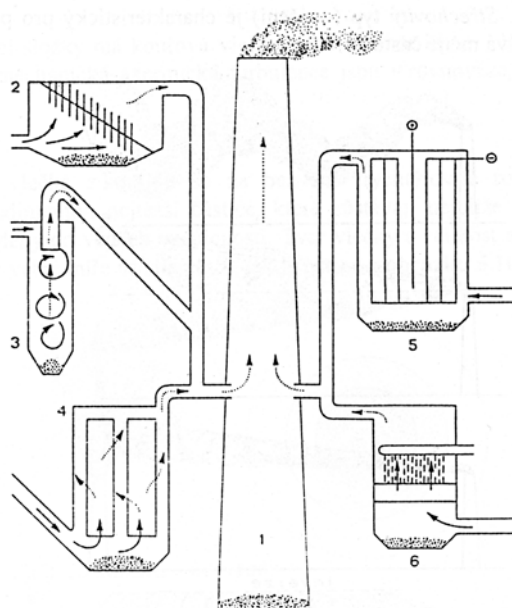
Samočisticí schopnosti ovzduší jsou určovány třemi základními činiteli: charakterem území, meteorologickými faktory a fyzikálními a chemickými vlastnostmi znečišťujících látek.

Tvar (reliéf) krajiny ovlivňuje přízemní proudění vzduchu. Vodní plochy se ohřívají pomaleji než souš, ale rovněž pomaleji chladnou, takže působí jako tepelný rezervoár. Půda (zejména vlhká) mění teplotu rychleji, ale asfalt, beton a stavby ještě více. Teplo vyzářené zemským povrchem ohřívá vzduch, který stoupá vzhůru, rozpíná se a ochlazuje asi o 0,65 °C na 100 metrů výšky. Tento jev se nazývá adiabatický teplotní gradient (spád). Během roku, ale i během dne a noci se zahřívání a tím i proudění vzduchu mění. Z hlediska rozptylu škodlivin je samozřejmě žádoucí, aby stav ovzduší byl nestabilní, tj. docházelo k proudění. Velmi nepříznivý stav nastává při **teplotní inverzi**, kdy je teplota vzduchu v určité výšce vyšší než teplota zahřátého a stoupajícího vzduchu. Vzniká „poklop“, pod nímž se hromadí škodliviny. Tato situace nastává zejména v horských údolích a kotlinách řek především na podzim a v zimě, kdy silná oblačnost, vítr a déšť mění podmínky vertikálního proudění vzduchu.

Rozptyl škodlivin závisí na poměru *termické turbulence*, při níž jsou exhalace v proudu teplého vzduchu unášeny vertikálně (i když nerovnoměrně, takže víří) a *turbulence mechanické*, která polutanty strhává ve směru proudění vzduchu, tj. vesměs horizontálně.

4.4.2 Technická opatření pro snížení emisí

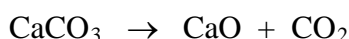
Pro zachycení **popílku** z kouřových plynů slouží **odlučovače** pracující na různém principu. Podstata jejich funkce je zřejmá z **obrázku 4.6**. V elektrofiltrech je na elektrody přiváděn stejnosměrný proud o napětí několika desítek tisíc voltů. Účinná anoda umístěná uprostřed udělí prachovým částicám náboj. Ty jsou pak přitahovány ke sběrným katodám, při nárazu se vybíjí a sedimentují.



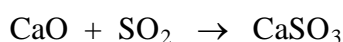
Obr. 4.6 Odlučovače popílku z kouřových plynů [ŠVEC, 1982]

1 – komín, 2 – žaluziový filtr, 3 – cyklon, 4 – pytlový filtr, 5 – elektrofiltr, 6 – vlhký odlučovač (skruber)

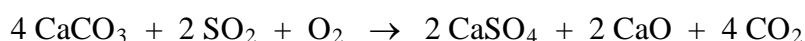
Snižování emisí **oxidu siřičitého** lze provést buď drahým **odsiřováním uhlí**, nebo schůdnějším odsiřováním spalin. Uhlí lze odsiřit jednak separací částic pyritu, jednak fluidním spalováním granulovaného uhelného prachu s vápencem či dolomitem za provzdušňování. Za vysokých teplot se uhličitany rozkládají:



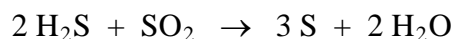
Vznikající oxid vápenatý (pálené vápno) absorbuje SO_2 za vzniku siřičitanu vápenatého, který lze oxidovat na sádro:



Odsiřování spalin se provádí *suchými* či *mokrymi postupy*. Suchý proces, který má omezenou účinnost, spočívá v injektáži suchého vápence či dolomitu do kotle:



Přehled mokrých postupů odsiřování spalin je uveden v **tabulce 4.7**. Ekologickým problémem je skládkování kalů obsahujících siřičitan vápenatý, protože dochází k jeho oxidaci na sádro. Při regeneraci vytvořených siřičitanů vzniká SO₂, který lze syntézním plynem (směs H₂ a CO) redukovat na sulfan a reakcí obou plynů posléze získat elementární síru:



Tab. 4.7 Mokrý postupy odsiřování spalin

Postup	Chemické reakce	Výhody / nevýhody
Vápenné mléko	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Velká spotřeba hašeného vápna a mnoho odpadu.
Suspenze vápence	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$	Nižší pH než vápenné mléko, nižší účinnost, mnoho odpadu.
Suspenze hydroxidu hořečnatého	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Sorbent lze regenerovat.
Roztok siřičitanu sodného	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3$ a regenerace $2 \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Zvýšené provozní náklady.
Dvě zásady	$2 \text{NaOH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + 2 \text{NaOH}$	Umožňuje regeneraci drahého NaOH.

Metody **snížování emisí oxidů dusíku** při spalování paliv lze rozdělit do dvou skupin:

- **primární**, při nichž se vytvářejí takové podmínky, aby vznik NO_x byl co nejnižší. Jedná se o konstrukci ohnišť, hořáků a způsob provozu. Snížení přebytku spalovacího vzduchu a jeho teploty vede k nižšímu obsahu NO_x, na druhé straně však k nedokonalému spálení s většími emisemi sazí, oxidu uhelnatého a uhlovodíků. Proto se někdy využívá dvoustupňového spalování: v prvním stupni se spaluje při poměrně vysoké teplotě s poněkud nižším než stechiometrickým množstvím vzduchu. Tím se omezí tvorba NO. Ve druhém stupni se spálení dokončí při poměrně nízké teplotě s přebytkem vzduchu. Tvorbě NO v tomto stupni zabraňuje nízká teplota,
- **sekundární postupy** jsou technicky složitější a nákladnější. Dělí se na *mokrý*, při nichž se NO_x zachytávají na absorbentech NaOH, NaCl + NaOH, NaClO či Ca(OH)₂ a na metody *suché*, jako je a) adsorpce na aktivním uhlí, silikagelu apod., či b) redukce, při níž se do spalin o vysoké teplotě přidávají redukční plyny (CH₄, CO či NH₃), a to buď s katalyzátory, nebo bez nich. Přehled použitelnosti jednotlivých postupů je uveden v **tabulce 4.8**.

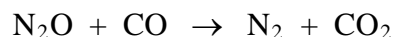
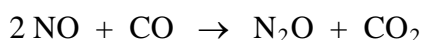
Tab. 4.8 Použitelnost metod pro snižování emisí NO_x [HORBAJ, J.: *Vodní hosp.*, 46,1996: 20-22]

Metoda	Kotle vysoko- výkonné	Kotle nízko- výkonné	Hutní pece	Cementářenské pece	Sklářské pece
Malý přebytek vzduchu	S	S	S	S	S
Dvojstupňové spalování	S	S	S		
Recirkulace spalin	S	S	U	V	U
Vstřikování vody	S	U	V		U
Katalyzovaná redukce	S		V		S
Nekatalyzovaná redukce	S				
Mokrý absorbce	U		V		

S – spolehlivá metoda, U – metoda vyžadující úpravy, V – ve stádiu výzkumu

Pro snížení emisí ve **výfukových plynech** benzinových motorů slouží katalyzátory. Ty musí umožnit oxidaci CO a uhlovodíků na CO₂ a redukci NO na N₂. Proto se označují jako trojcestné či trojfunkční. Provoz motorů s katalyzátorem probíhá v oblasti poněkud bohatší směsi. Spaliny nejdříve procházejí přes redukční katalyzátor, poté se do nich vhání vzduch a plyny procházejí katalyzátorem oxidačním.

Jako redukční katalyzátory se používají ušlechtilé kovy (Pd, Pt, Ru, Rh), zásadotvorné kovy (Cu, Ni, Co) a jejich sloučeniny (CuO, CuCrO₄). Probíhají následující reakce:



Katalyzátory nelze použít pro motory spalující olovnatý benzin, protože olovo je katalytickým jedem.

4.5 Ohrožení globální atmosféry

Dynamicky se zvyšující emise znečišťujících látek vytvářených lidskými činnostmi v průběhu posledních dvou set let vedou k několika způsobům ohrožení globální atmosféry - kyselým deštěm (kap. 4.3.1), poškozování ozónosféry, skleníkovému efektu a potenciálnímu riziku tzv. nukleární zimy.

Jako **nukleární zima** se označují katastrofální důsledky pro atmosféru, které by mělo hromadné použití jaderných zbraní. Do atmosféry by se dostala obrovská množství prachu, sazí a spalin, vynášená proudy vzduchu zahřátého uvolněným teplem. Tím by se omezila intenzita záření dopadajícího na zemský povrch a změnily by se i poměry v rozložení vyzářené energie vůči údajům uvedeným v obr. 4.2 a 4.10. Pokles teploty by snížil odpar vody, tím i kapacitu mraků absorbovat infračervené záření a zpomalila by se tvorba srážek a tedy i rychlost vymývání částic z ovzduší.

Z historie je známa řada příkladů, kdy velké sopečné erupce ovlivnily průběh teplot i ve velmi vzdálených částech Země. Např. v roce 1991 výbuch filipínské sopky Pinatubo vychrlil do atmosféry miliony tun materiálu včetně 15–30 milionů tun oxidu siřičitého. Důsledkem byl

pokles teploty atmosféry v globálním měřítku o asi 0,5 °C v následujícím roce. Evropa pocítila od jara 2010 důsledky erupcí islandské sopky Eyjafjallajökull.

Při globální jaderné válce by byly důsledky pro lidstvo i přírodu osudové.

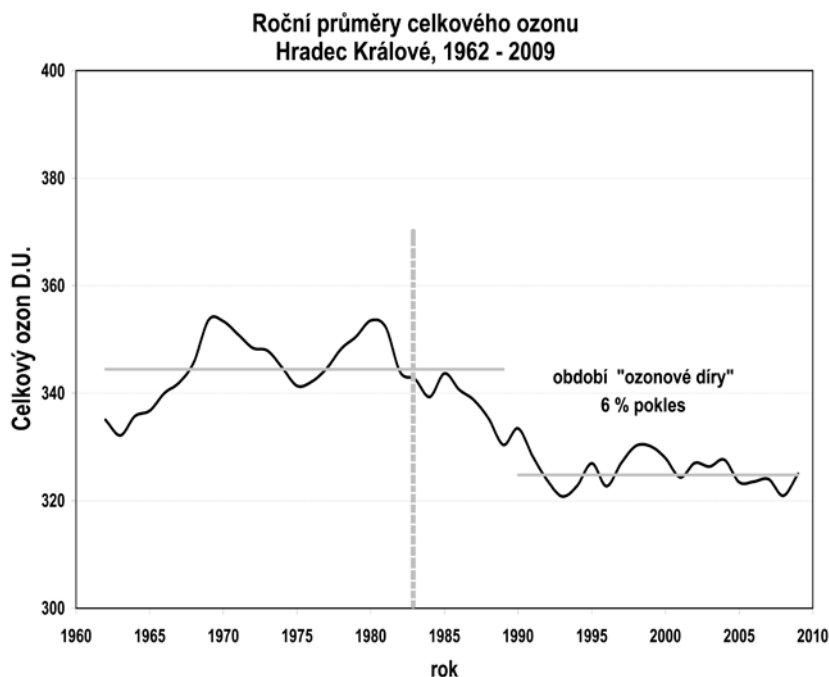
4.5.1 Narušování ozónové vrstvy

Jak již bylo uvedeno v předchozí části, stratosférický ozón slouží jako štít, který chrání biosféru absorpcí UV záření o škodlivých vlnových délkách (především 200–330 nm). Pokud by se narušením ozónové vrstvy (angl. ozone layer destruction či depletion) zvýšila intenzita dopadajícího záření UV-B, mělo by to závažné důsledky. U člověka a zvířat by došlo k poškození zraku (šedý zákal), kůže (stárnutí a různým formám její rakoviny) a oslabení imunitního systému, v oceánech k poklesu produkce fytoplanktonu a tím i ryb a u rostlin by zásah do fotosyntézy mohl vést k poklesu rostlinné produkce.

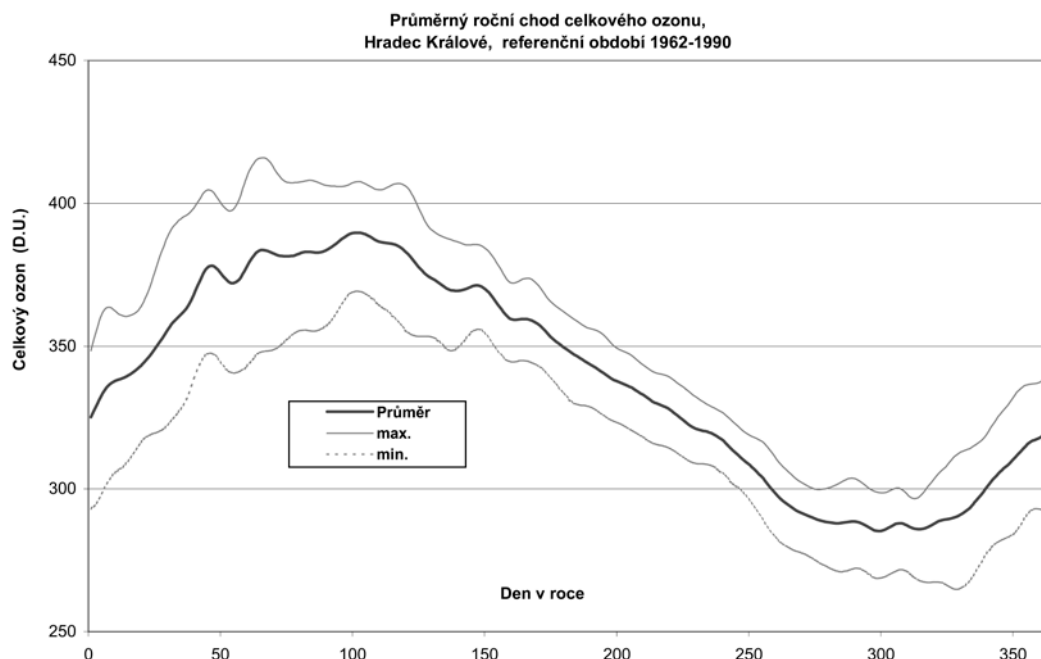
Z celkového ozónu v atmosféře je jen asi 10 % v troposféře (tzv. přízemní ozón) a zbytek ve stratosféře, přičemž podstatná část je ve výškách 15–30 km, takže se tato vrstva atmosféry označuje jako *ozónosféra*. Celkové množství ozónu ve vertikálním sloupci atmosféry nad zemským povrchem (čili celkový ozón) se udává v Dobsonových jednotkách (**DU** - Dobson unit):

1 DU = 0,01 mm vrstvy ozónu při tlaku 1013 hPa a teplotě 273 °K.

To znamená, že standardních 300 DU představuje vrstvu ozónu 3 mm. Rozložení ozónu není stejnoměrné, závisí na zeměpisné šířce a ročním období. Nejméně (asi 240–260 DU) je kolem rovníku, maximum 340–380 DU je mezi 60. a 70. stupněm severní šířky (ve stejných jižních šířkách je asi 340 DU). Vývoj ozónosféry nad naším územím měřený na pracovišti Českého hydrometeorologického ústavu v Hradci Králové je zřejmý z **obrázku 4.7** a dlouhodobé výkyvy v průběhu roku na stejném pracovišti jsou uvedeny v **obrázku 4.8**.



Obr. 4.7 Dlouhodobé změny ozónové vrstvy (měsíční průměry) nad územím ČR [graf poskytl Dr. K. VANÍČEK, CSc. z ČHMÚ v Hradci Králové]



Obr. 4.8 Kolísání obsahu ozónu (denní průměry) nad územím ČR v průběhu roku [graf poskytl Dr. K. VANÍČEK, CSc. z ČHMÚ v Hradci Králové]

Freony a halony

Freony jsou halogenderiváty methanu a ethanu, obsahující fluor a chlor. Často se pro ně používá označení **CFCs** z anglického chlorofluorocarbons. Pokud obsahují i brom, označují se jako halony. Ty se používají zejména jako náplně speciálních hasicích přístrojů např. pro letadla a sklady hořlavin. Přehled běžných freonů a halonů je uveden v **tabulce 4.9**. Neúplně substituované halogenované uhlovodíky se označují **HCFCs** z anglického hydrochlorofluorocarbons.

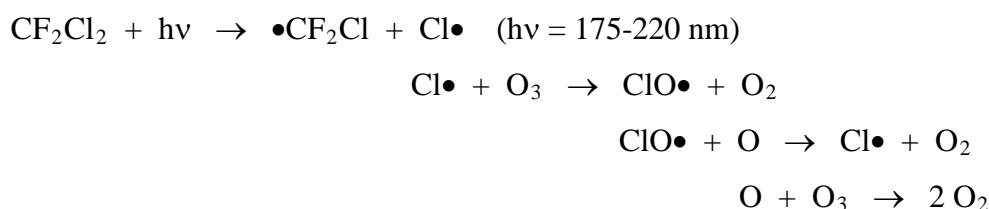
Tab. 4.9 Přehled běžných freonů a halonů

Označení	Vzorec
CFC-11	CFCl_3
CFC-12	CF_2Cl_2
CFC-113	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$
CFC-114	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$
CFC-115	$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$
Halon-1211	CBrF_2Cl
Halon-1301	CBrF_3

Freony byly vyvinuty v USA ve 30. letech minulého století jako náhrada amoniaku do chladicích systémů a klimatizačních zařízení. Později se začaly používat také jako vynašeče náplní sprejů, pěnotvorná činidla, čisticí prostředky. Koncem 70. let překročila jejich světová výroba milion tun ročně a poté začala postupně klesat. Asi 95 % z vyrobených těkavých freonů (především CFC-11 a CFC-12) se dlouhodobě dostávalo do atmosféry, takže se počítá s více než 20 miliony tun. Freony jsou chemicky nereaktivní a z atmosféry nejsou vymývány vodními srážkami. Jejich koncentrace v atmosféře proto trvale stoupá a životnost je

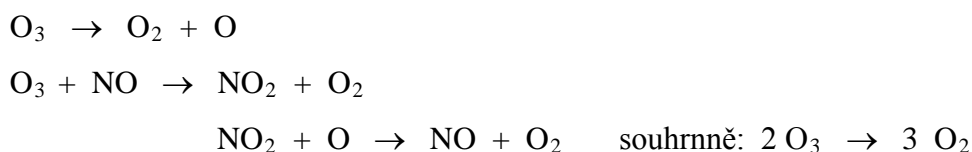
přinejmenším desítky let. Ve vyspělých zemích bylo jejich použití zakázáno v 80. letech, avšak některé rozvojové země je stále vyrábějí a používají. Předpokládá se proto, že oslabování ochranného štítu ozónosféry bude pokračovat i v celém 21. století.

Přestože jsou páry freonů těžší než vzduch, dostávají se vertikální cirkulací do výšek 15 až 50 km, kde přicházejí do styku s ozónem. Působením UV záření se štěpí a uvolňují atomární chlor, který reaguje s ozónem za vzniku molekulárního kyslíku a chloroxidových radikálů. Ty reakcí s atomárním kyslíkem poskytují další atomární chlor a cyklus destrukce ozónu se mnohokrát opakuje:



Dříve než se atomární chlor stačí přeměnit na stabilní látky, kterými jsou chlorovodík či chlornitrát ClONO_2 , rozloží jediný atom chloru tisíce až desetitisíce molekul ozónu.

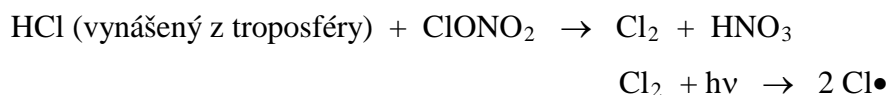
Na rozkladu stratosférického ozónu se podílejí i oxidy dusíku. Jedná se především o termický NO z provozu nadzvukových letadel, v menší míře o NO vytvářený na Zemi. Jde o sled reakcí



Oxid dusičitý rovněž reaguje s chloroxidovým radikálem za vzniku chlornitrátu:



Za specifických podmínek nad Antarktidou, kde je v důsledku větší vzdálenosti od kontinentů jiné proudění a o asi 20 °C nižší teplota než nad Arktidou, se ve stratosféře v době polární noci vytvářejí mraky z ledových krystalů (PSC - polar stratospheric clouds). Ty jsou v období polárního jara intenzívně ozářeny UV zářením a na povrchu krystalků dochází k rozsáhlému štěpení uloženého („zakonzervovaného“) chlornitrátu na molekulární chlor, který se však působením UV záření rozloží na chlor atomární



který vyvolá rychlý a masivní rozklad ozónu. Důsledkem je tak velký pokles jeho koncentrace, že se vytvářejí dočasně tzv. ozónové díry (angl. ozone holes).

Určité obavy jsou i z halonů, jejichž emise rostou ročně o asi 5 % relat., a které jsou v destrukci ozónu ještě účinnější než freony.

4.5.2 Skleníkový efekt a globální oteplování

4.5.2.1 Příčiny teplotních změn na Zemi

Teplotní změny na Zemi jsou způsobeny procesy interními a externími. Mezi významné externí procesy patří tzv. astronomické rytmy:

- precese (rozkomíhání) zemské osy s cyklem 19–23 tisíc let,
- změna náklonu zemské osy s cyklem 41 tisíc let,
- změny tvaru dráhy Země kolem Slunce (změny mezi eliptickou a kruhovou dráhou) s cyklem 100–400 tisíc let.

Každý z těchto faktorů ovlivňuje množství sluneční energie, které na Zemi dopadne v daném čase a na dané zeměpisné šířce. Tyto faktory poprvé uvažoval jugoslávský astronom a matematik Milutin Milankovič. Milankovičova teorie předpokládá konstantní tepelný výkon Slunce. Ve skutečnosti Slunce není konstantním zdrojem záření, ale dochází k fluktuaci okolo hodnoty $1367 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, což představuje tzv. sluneční konstantu. Podle některých autorů kolísá tepelný výkon Slunce v rozsahu cca 1 %. Hlavním důvodem tohoto kolísání je proměnný výskyt slunečních skvrn. Sluneční skvrny se vyskytují s periodou 11, 22, 80, 300, 1400 a 1800 let.

Pro hodnocení vlivu změn intenzity slunečního záření na teplotní změny na planetě je třeba uvažovat jak astronomické cykly, tak změny tepelného výkonu Slunce. Tyto faktory souhrnně mohou způsobovat změny v tepelném výkonu okolo $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, ve výjimečných případech až $20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Těmto výkyvům pak odpovídá změna teploty na Zemi o $1,07 \text{ }^\circ\text{C}$, respektive o $2,14 \text{ }^\circ\text{C}$. Astronomické cykly mají tedy podstatný vliv na změnu teploty na Zemi. Ovšem délka těchto cyklů z minima do maxima je mezi 20 a 40 tisíci let, což představuje o několik řádů pomalejší nárůst než v posledních desetiletích zaznamenané globální narůstání teploty na Zemi.

Nejčastější argument odpůrců teorie globálního oteplování Země v důsledku působení člověka neobstojí, ani když mezi astronomické vlivy je započítán velmi málo pravděpodobný souběh 11-, 22- a 80-letého cyklu nárůstu sluneční radiace. Průběh oteplení by nebyl tak monotónní, ale naopak by rychle dosáhl značného maxima a posléze by došlo k prudkému poklesu. Podle provedené stručné analýzy věrohodně zaznamenaných dat nelze zvyšování průměrné globální teploty Země vysvětlit na základě dlouhodobých astronomických cyklů či krátkodobých změn souvisejících se změnou počtu a velikosti slunečních skvrn [KADRNOŽKA, 2008].

Oxid uhličitý je sice nejvýznamnějším, nikoli však jediným skleníkovým plynem. Informaci o podílu dalších plynů na skleníkovém efektu udává **tabulka 4.10**.

Tab. 4.10 Podíl skleníkových plynů na zvyšování teploty troposféry v globálním měřítku v roce 2000

Plyn	Podíl (%)	Základní zdroje
Oxid uhličitý	77, z toho	
	25	výroba energie a tepla
	18	odlesňování a využívání půdy
	14	doprava
	13	průmysl
	7	další spalovací procesy
Methan	14	viz kap. 4.3.2
Freony	1	viz kap. 4.5.1
Oxid dusný	8	půdní denitrifikace, spalování

4.5.2.2 Teplotní stabilizace Země

Intenzita slunečního záření není konstantní. Od vzniku planetární soustavy až po současnost se o cca 30 % zvýšila. Teplotní rozmezí panující na Zemi je však mnohem stabilnější. Příčinou jsou stabilizační cykly, kterými je nárůst intenzity slunečního záření kompenzován. V této souvislosti se hovoří zejména o třech cyklech [KADRNOŽKA, 2008]:

- desková tektonika,
- uhlíkový cyklus,
- křemičitano-uhličitánový cyklus.

Desková tektonika

V důsledku tepelného proudění taveniny zemského pláště, gravitace a odstředivé síly dochází k pohybům litosférických zemských desek. V některých částech Země dochází k zanořování desek, jinde dochází k výlevům magmatu na jejich povrch. Tyto děje doprovázejí změny rozložení uhlíku na Zemi. Bilance uhlíku v atmosféře, biosféře, pedosféře a hydrosféře je potom přímo zodpovědná za vyrovnávání teploty na Zemi. Deskovou tektoniku si lze zjednodušeně představit jako pásový dopravník, který posouvá uhlík hluboko do zemského pláště, odkud se na druhé straně uvolní do atmosféry prostřednictvím vulkanické činnosti.

Uhlíkový cyklus

Jak již bylo naznačeno, bilance uhlíku přímo ovlivňuje teplotní rozpětí na Zemi. Zjednodušeně lze cyklus popsat takto: anorganický uhlík (CO_2 , CO_3^{2-}) se fotosyntézou zabudovává do organické formy (sacharidy). Tento proces je endotermický, to znamená, že k jeho uskutečnění je zapotřebí energie. Zelené rostliny k tomu využívají sluneční energii. Na konci celého složitého procesu je tvorba biomasy fotosyntetizujících organismů a do atmosféry se uvolňuje kyslík. Na tvorbu rostlinné hmoty je přitom navázána tvorba živočišné biomasy.

V historii Země znamenal přesun uhlíku z formy anorganické do organické (rostlinná a živočišná biomasa) důležitou fází vývoje biosféry. Rozsah tohoto přesunu je obrovský.

Množství organického uhlíku na Zemi je 73,6 µg na každý kg hmotnosti Země a absolutně jde o přesun $4,4 \cdot 10^{14}$ tun organického uhlíku.

Kyslík v atmosféře se začal objevovat asi před třemi miliardami let. Produkovaly ho primitivní jednobuněčné mikroorganismy v mořích. Po celou dobu byl prostřednictvím fotosyntézy vázán oxid uhličitý do biomasy organismů a produkován kyslík do atmosféry. Velký zlom nastal asi před 600 miliony let, kdy koncentrace kyslíku v atmosféře přesáhla 1 % [KADRNOŽKA, 2008]. Zvýšení koncentrace kyslíku v atmosféře nad 2 % (před cca 420 miliony let) vedla k vytvoření dostatečně silné ozónové vrstvy, která ochránila organismy před dopadem UV záření. To způsobilo rychlou invazi života na pevninu a odstartování fotosyntézy na pevnině. Tvorbou obrovského množství biomasy byl oxid uhličitý odčerpáván z atmosféry a koncentrace kyslíku se rychle zvyšovala. Značná část energie slunce se tak konzervovala namísto toho, aby se zvyšovala teplota zemského povrchu.

Důležitým článkem v uhlíkovém cyklu je konzervace vzniklé biomasy. Pokud dojde k jejímu zániku, biomasa se rozkládá. K rozkladným procesům je zapotřebí kyslík, uvolňuje se oxid uhličitý a celková bilance hmoty a energie by tak byla nulová (oxidace je exotermická reakce). Regulační charakter má uhlíkový cyklus tehdy, pokud se část biomasy dostane do prostředí bez přístupu vzduchu. Může se tak dít nánosem zeminy, odnosem biomasy do moří a oceánů a následné sedimentaci na dno atd. Z těchto procesů postupně v geologickém čase vznikly zásoby fosilních paliv, v podstatě uhlíkové konzervy.

Regulační charakter uhlíkového cyklu spočívá v tom, že při snižování koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře dochází ke snižování skleníkového efektu a průměrná teplota zemského povrchu klesá. Pokles teploty vede k celkovému snížení úrovně fotosyntézy a tím ke snižování tvorby biomasy. Její rozklad přispívá k uvolňování oxidu uhličitého do ovzduší, nebo se také tento plyn dostává do atmosféry vulkanickou činností z mořského dna (viz desková tektonika). Vyšší koncentrace oxidu uhličitého vede naopak k nastartování fotosyntézy. Tento cyklus je klasickým příkladem zpětnovazební regulace. Poruchou regulace je lidská činnost, v jejímž důsledku dochází k rychlému uvolnění oxidu uhličitého z fosilních uhlíkových konzerv.

Křemičitano-uhličitanový cyklus

Tento cyklus je založen na tvorbě uhličitanu vápenatého, podstatné součásti schránek, kostí a krunýřů některých živočichů. Uhličitan vápenatý neboli vápenec vzniká sloučením vápenatých kationtů a uhličitanových aniontů za určité teploty a tlaku. Vápník pochází z vyvěřelých a usazených hornin, které se deskovou tektonikou dostávají na povrch Země. V důsledku doprovodné vulkanické činnosti dochází k uvolnění oxidu uhličitého, plynu, který rozpouštěním ve vodě poskytuje uhličitanové anionty. Kyselina uhličitá navíc pochází též ze zvětrávání křemičitanů.

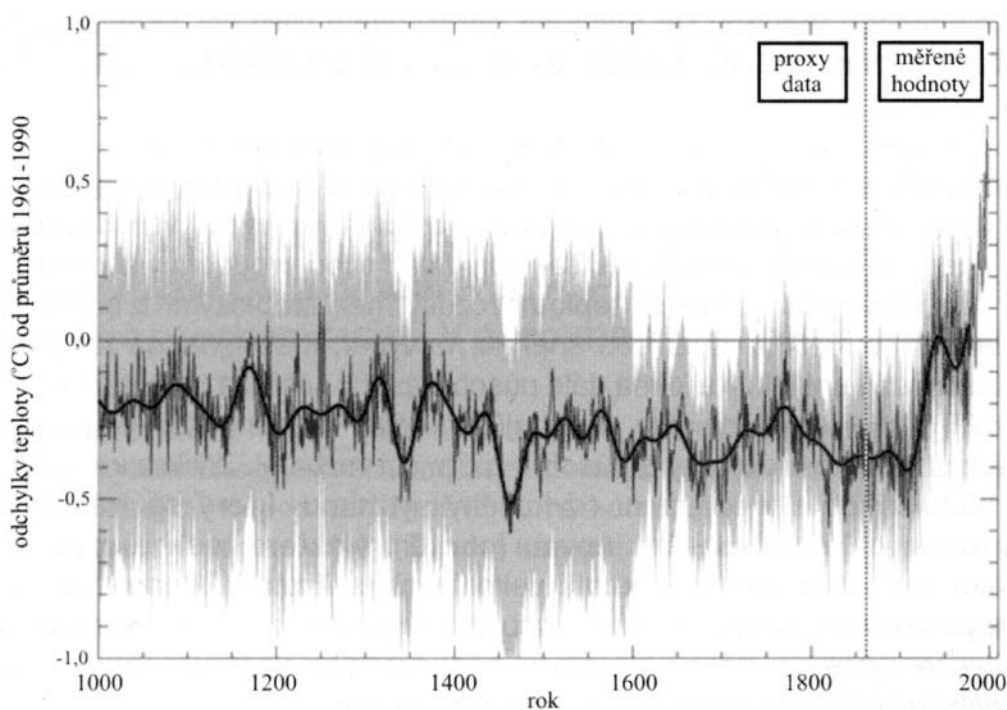
Celý regulační mechanismus lze popsat takto: zvýšení množství oxidu uhličitého v atmosféře vede k oteplení zemského povrchu v důsledku skleníkového efektu. Oteplení zemského povrchu je doprovázeno intenzivnější srážkovou činností, intenzivnějšími větrnými prouděními a zrychleným koloběhem vody v přírodě. Dochází ke zvýšení eroze hornin zemského povrchu a do moří se uvolňuje více vápníku a kyseliny uhličitá. Vyšší koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře a zvýšení teploty zemského povrchu vedou ke zvýšené tvorbě vápence. Množství volného vápníku klesá zabudováváním do nerozpustné sloučeniny a sedimentací na dno je zajištěna konzervace oxidu uhličitého, který je pro tuto reakci

odčerpáván z atmosféry. Pokles koncentrace oxidu uhličitého vede k ochlazení zemského povrchu a zpomalení eroze má za následek pokles koncentrace volného vápníku.

Na tomto místě je důležité poznamenat, že lidská činnost, zejména zemědělství, pozitivně ovlivňuje odčerpávání oxidu uhličitého z atmosféry prostřednictvím křemičitano-uhličitanového cyklu. Obnažování půdy v zemědělství a kontakt kořenového systému plodin s půdou zvyšuje erozi půdy a tím i obsah volného vápníku a kyseliny uhličité [KADRNOŽKA, 2008].

4.5.2.3 Historický vývoj koncentrace oxidu uhličitého

V období posledních 420 tisíc let koncentrace oxidu uhličitého nepřekročila 300 ppm (0,03 % obj.), ale pohybovala se v pásmu od 190 do 280 ppm. V minulém tisíciletí se koncentrace oxidu uhličitého pohybovala v rozpětí 270 až 280 ppm. Na počátku průmyslové revoluce v první polovině 19. století dosahovala koncentrace oxidu uhličitého 280 ppm. Od této doby lze zaznamenat příkrý trvalý růst až k současné koncentraci 381 ppm. Zvýšení koncentrace oxidu uhličitého o cca 36 % v posledních 250 letech představuje širší pásmo nárůstu, než jaké bylo zaznamenáno v posledních 650 tisících let. Zarážející je fakt, že toto zvýšení o cca 100 ppm je zaznamenáno z větší části až v posledních 50 letech s nejpříkřejším růstem až v posledních 10 letech (**obrázek 4.9**) [KADRNOŽKA, 2008].



Obr. 4.9 Průběh teplot na Zemi za posledních 1000 let [KADRNOŽKA, 2008].

Žebříček největších producentů oxidu uhličitého je uveden v **tabulce 4.11**.

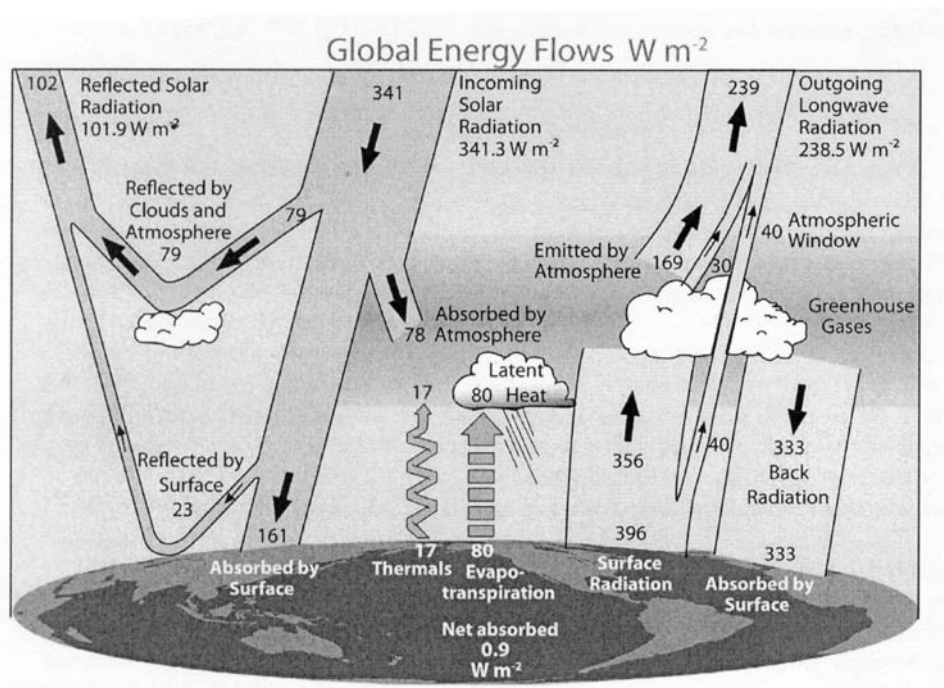
Tab. 4.11 Čtrnáct největších producentů emisí oxidu uhličitého v roce 1998 [KADRNOŽKA, 2008]

Země	Produkce CO ₂ (mil. t.rok ⁻¹)	Produkce CO ₂ (t.obyv. ⁻¹)
USA	5400	19,6
Čína	2900	2,30
Rusko	1400	9,59
Japonsko	1100	8,70
Indie	900	0,89
Německo	850	10,3
Velká Británie	550	8,40
Kanada	480	15,3
Itálie	480	8,33
Francie	380	6,41
Jižní Korea	370	7,79
Mexiko	360	3,59
Ukrajina	360	7,33
Jižní Afrika	350	8,06
Polsko	320	8,29

4.5.2.4 Fyzikální podstata skleníkového efektu v atmosféře

Teplu ze slunce se ve vesmíru a v hmotném prostředí atmosféry šíří pouze sáláním čili radiací. Wienův zákon udává, že čím vyšší termodynamickou teplotu těleso má, tím kratší vlnové délky nabývá elektromagnetické záření vycházející z tohoto tělesa. Sluneční záření (teplota povrchu cca 5800 K) má nejvyšší intenzitu v krátkých vlnových délkách (vyzařuje v UV, VIS a IR oblasti), v desetínách mikrometrů. Krátkovlnné záření je pro atmosféru Země téměř propustné. Z celkové energie Slunce, která je stanovena na 1367 W.m⁻² (viz kap. 4.5.2.1), vlivem rotace a zakřivení dopadne na povrch Země jen čtvrtina, tj. 341 W.m⁻² [TRENBERTH et al., 2008] (**obr. 4.10**).

Průměrná teplota zemského povrchu se uvádí okolo 15 °C (288 K). Podle Wienova zákona tomu odpovídající vyzařované záření má vlnovou délku o dva až tři řády vyšší (v oblasti IR) než sluneční. Toto dlouhovlnné záření rozkmitává molekuly plynů v atmosféře. Dostávají se do energeticky vyššího stavu a posléze přebytek energie vyzáří všemi směry. Část unikne do vesmíru a část směřuje zpět k Zemi, kde ohřívá zemský povrch stejně tak, jako je tomu u skleníku, kde zábranu pro únik dlouhovlnného záření představuje skleněná tabule.



Obr. 4.10 Bilance dopadající sluneční a vyzářené energie ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) [Podle TRENBERTHA et al. (2008)].

Veškerá energie přicházející na zemský povrch se nemění v teplo, ale část je odražena bez změny vlnové délky záření. Pohlcení resp. odraz slunečního záření se označuje jako *albedo* (odrazivost, poměr intenzity záření odraženého k intenzitě záření dopadajícího). Albedo čerstvého sněhu je v rozmezí 0,75–0,95, takže zasněžené plochy většinu slunečního záření odrážejí. Průměrné albedo zemského povrchu je 0,30. Listnatý les má albedo 0,10–0,20, ale orná půda jen 0,03. Úbytek zasněžených ploch v důsledku oteplování snižuje celkové albedo zemského povrchu a působí tak kladnou zpětnou vazbou. Vykácení lesů a zorání má podobný efekt [KADRNOŽKA, 2008].

Obecně lze toky energií z hlediska skleníkového efektu (greenhouse effect) popsat takto (obrázek 4.10): $161 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ z celkového množství dopadající radiace (incoming solar radiation) je pohlceno povrchem Země. Množství $102 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ je zpět odraženo do vesmíru prostřednictvím odrazu od atmosféry a zemského povrchu. Část tepla ($78 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) je přímo atmosférou absorbována, vyzářena je poté zčásti do vesmíru, zčásti směrem k zemskému povrchu. Teplo vyzářené zemským povrchem do atmosféry projevující se dlouhovlnným zářením (levá část obr. 4.10) má několik složek, tzv. *zjevné teplo*, měřitelné teplo (angl. sensible heat), teplo potřebné k výparu vody čili *výparné teplo* (angl. latent heat, evapotranspiration) a termální infračervenou radiaci. Celkové teplo povrchem vyzářené zpět do vesmíru je $239 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Důležitou složku v tomto systému představuje právě skleníkový efekt, který svým opačným tokem zvyšuje tepelné záření vracející se zpět k zemskému povrchu.

4.2.2.5 Důsledky skleníkového efektu pro rovnováhu klimatického systému Země

Skleníkový efekt se na Zemi uplatňoval po celou dobu jejího vývoje. Pokud by tomu tak nebylo, byla by teplota na Zemi o 30 až 40 °C nižší. Změnou prochází intenzita skleníkového

efektu. Kolísání teplot na Zemi zapříčiňují vlivy vnější (astronomické) a vlivy vnitřní (desková tektonika, uhlíkové cykly, křemičitano-uhličitanový cyklus). Střídání dob ledových (glaciálních) a meziledových (interglaciálních) bylo v minulosti doprovázeno zvýšením hladiny moří a oceánů v důsledku masivního tání ledovců. Vyšší hladiny oceánů vyvolaly větší koloběh vody v přírodě, vyšší intenzitu fotosyntézy. Odnímání oxidu uhličitého způsobilo snížení intenzity skleníkového efektu a celkové ochlazení povrchu planety s přechodem ledovců na pevninu a snížením hladiny moří a oceánů.

Pokud se oteplí, urychlí se mikrobiální rozklad půdní organické hmoty na CO₂ a CH₄, což by dále zesílilo skleníkový efekt, protože v půdě je ve formě degradovatelné organické hmoty asi dvojnásobné množství uhlíku než v atmosféře. Velký rezervoár představuje věčně zmrzlá půda (permafrost). Střední odhady očekávají v roce 2050 koncentraci CO₂ v atmosféře 600 ppm, ale názory na důsledky tohoto stavu se rozcházejí, což se projevuje např. v různých odhadech očekávaného vzestupu teploty ovzduší. Velké klimatické změny by jistě vyvolaly tání ledovců a zvýšení hladiny moří a oceánů s těžkými důsledky pro řadu přímořských států. Mohlo by dojít k závažnému poklesu srážek - předpokládá se o asi 10 % při nárůstu teploty o 3 °C - a zvýšenému odpařování vody.

Otázka možného budoucího vývoje klimatu v souvislosti se současnou dynamikou změn je řešena v rámci Programu světového výzkumu klimatu (WRCP). Zpracovávané údaje jsou podrobeny klimatologickým modelům. Důležitou pomocnou disciplínou zde je paleohydrologie, která zkoumá historický vývoj hydrosféry. Nejdramatičtější vývojem prošlo území dnešní Sahary. Z analýzy je zřejmé, že na tomto území před zhruba 6–7 tisíci let byla intenzivní srážková činnost. Satelitní zobrazení oblasti dokazuje existenci mnoha vyschlých koryt řek. Do celkového modelu jsou také zaneseny interakce hydrologického a biosférického systému. Studovány jsou komplexní vazby mezi půdou, vegetací a hydrologickým cyklem.

Rychlý nárůst koncentrací CO₂ v atmosféře se předpokládá i pro 21. století. Očekávaná dynamika spolu s hlavním důsledkem - vzestupem teploty ovzduší - jsou uvedeny v **tab. 4.12**.

Tab. 4.12 Prognózy vývoje teploty ovzduší pro 21. století na základě zprávy Mezivládního panelu OSN pro změny klimatu (IPCC). [PRETEL, J.: *Vodní hospodářství*, 56 (4), 2006: 147-149]

Varianta vývoje světa	Odhad nárůstu (°C)
Stabilizace na úrovni roku 2000	0,6
B1	1,8
A1T	2,4
B2	2,4
A1B	2,8
A2	3,4
A1F1	4,0

Scénáře sociálního a ekonomického vývoje světa:

- A1 ... velmi rychlý růst ekonomiky, počet populace bude kulminovat kolem r. 2050
 - A1F1 ... s intenzivním využíváním fosilních paliv
 - A1T ... bez fosilních paliv
 - A1B ... vyvážené využívání všech zdrojů energie
- A2 ... přetrvává bohatý a chudý svět, populace dosáhne 19 mld v r. 2100
- B1 ... účinná globalizace, dynamické využívání moderních technologií
- B2 ... udržitelný rozvoj

Údaje uvedené v tab. 4.12 jsou tzv. nejpravděpodobnější hodnoty, optimistické a pesimistické odhady značně kolísají (např. pro nejhorší variantu A1F1 mezi 2,4 a 6,4 °C). Je třeba připomenout, že tyto závěry vyvolaly kritickou diskusi.

Do roku 2050 se vlivem mimořádného přísunu oxidu uhličitého rozšíří vegetace ve všech zeměpisných šířkách. Od roku 2025 se předpokládá masivní ztráta biodiverzity rostlinných i živočišných druhů. Oblasti tropického lesa se změní v savany, pastviny a pouště. Severní oblasti pokryjí rozsáhlé lesy. Nárůst vegetace způsobí zvýšené pohlcování oxidu uhličitého fotosyntézou. Spotřeba oxidu uhličitého vykáže maximum okolo roku 2080. Poté dojde k prudkému poklesu a k dalšímu oteplování planety.

Z hlediska srážkové činnosti dojde rovněž ke změnám. Předpokládá se nárůst srážkové činnosti v oblasti jihovýchodní Asie, naopak k poklesu by mělo dojít v Evropě, Severní Americe a severní části Jižní Ameriky.

Celkově narušené globální klima však v sobě skrývá další hrozbu, a to změny rozložení tepla mezi rovníkem a póly. Ukazuje se, že v poslední době dochází k omezení ledového atlantického proudění (mechanismus Gofského proudu) a že se již v minulosti v průběhu závažných klimatických změn tento mechanismus úplně zhroutil. Z dávného klimatického vývoje je patrné, že doby meziledové trvaly 10–14 tisíc let. Současná doba meziledová trvá už 10 tisíc let. Nelze vyloučit i scénář, kdy příchod doby ledové bude vyvolán lidstvem ještě dříve, než by k němu přirozeně došlo.

Někteří odborníci přisuzují údaje o nadprůměrných teplotách v posledních desetiletích metodice, poněvadž teploty se měří asi 200 let uvnitř stále rostoucích (a teplejších) měst. Proto se za spolehlivější považuje měření teplot družicemi, které však má jen krátkou časovou řadu. Ekonomicky je potíž v tom, že náklady na lineární snížení emisí skleníkových plynů rostou exponenciálně, takže snížení emisí o 50 % se odhaduje na 200 miliard amerických dolarů, ale pokles o 70 % již na 550 miliard dolarů. Proto i světová mezivládní konference v Kjótu v prosinci 1997 dospěla jen k závěru, že 38 nejprůmyslovějších států jako celek sníží do roku 2008 emise skleníkových plynů o 5,2 % proti stavu v roce 1990, Evropská unie o 8 %. Bez zásadní dohody skončilo dosud nejvýznamnější jednání o změně klimatu v Kodani v prosinci 2009. Ekonomicky nejrozvinutější země se výraznějším opatřením pro snížení tvorby skleníkových plynů brání kvůli obavám z omezení svých ekonomik i životního stylu obyvatel.

Literatura k dalšímu studiu

Legislativa, informace na internetu:

Přehled nejdůležitějších právních předpisů v oblasti ochrany ovzduší je možné nalézt na celé řadě webových stránek a portálů, např. na:

[Ministerstvo životního prostředí](#)

[Ministerstvo vnitra](#)

[Portál veřejné správy](#)

Pro výše uvedené odkazy přejděte přímo na webové stránky uvedených ministerstev (www.mzp.cz, www.mvcr.cz) nebo portál veřejné správy (<http://portal.gov.cz>)

Monografie, skripta:

VÍDEN, I.: Chemie ovzduší. Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2005, 98 s. (ISBN 80-7080-571-4).

KADRNOŽKA, J.: Globální oteplování Země. Příčiny, průběh, důsledky, řešení. Nakladatelství VUTIUM Brno, 2008, 467s. (ISBN 978-80-214-3498-1*TS 03)

Články v časopisech:

Odborný měsíčník *Vodní hospodářství* s přílohou *Ochrana ovzduší*.

SVOBODA, J., SVOBODOVÁ, J.: Reálné cesty snižování emisí oxidu uhličitého. *Vesmír*, 86 (10), 2007: 655-659.

ŠIMEK, M.: Skleníkové plyny v půdě 1-3. *Vesmír*, 87 (9-11), 2008: 600-604, 674-678, 758-761.

TRENBERTH, K.E., FASULL, J.T., KIEHL, J.: Earth's global energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90 (3), 2008: 197-208.

5. HYDROSFÉRA

Celkové množství vody na Zemi se odhaduje na 1,38 miliard km^3 . Z toho sladká voda (angl. freshwater) tvoří 36 milionů km^3 , tj. jen asi 2,6 %. Rozložení veškeré vody je uvedeno v **tabulce 5.1**, vody sladké v **tabulce 5.2**. Vzhledem k tomu, že nelze stanovit přesné hodnoty, mohou se vyskytovat i údaje lišící se od uvedených o několik relativních procent.

Tab. 5.1 Rozložení světových zásob vody

Rezervoár	Podíl (%)
Moře a oceány	97,39
Ledovce a led	2,01
Podzemní a půdní voda	0,58
Jezera a toky	0,02
Atmosféra	0,001

Tab. 5.2 Rozložení světových zásob sladké vody

Rezervoár	Podíl (%)
Ledovce a led	77,23
Podzemní voda do hloubky 800 m	9,85
Podzemní voda v hloubce 800–4000 m	12,35
Půdní voda	0,17
Jezera	0,35
Toky	0,003
Hydratované minerály	0,001
Živé organismy	0,003
Atmosféra	0,04

Globální koloběh vody je zřejmý z **obrázku 5.1**. Podrobnější údaje budou uvedeny v kapitole 7.1.

Obr. 5.1 Globální koloběh vody. Údaje jsou v km³, tj. miliardách tun. [MANAHAN, 1994]

5.1 Charakteristiky vody

5.1.1 Základy hydrochemie

Podrobné informace o chemii vody lze získat v monografii prof. PITTERA (2009).

Role vody jako naprosto nezbytné složky života vychází z řady jejích mimořádných vlastností mezi kapalinami, zejména její schopností vytvářet vodíkové můstky. Voda je jedinou látkou, která se za běžných podmínek vyskytuje v pevném, tekutém i plynném skupenství zároveň.

Přehled těchto základních vlastností a jejich důsledků je shrnut v **tabulce 5.3**.

Tab. 5.3 Vlastnosti vody a jejich důsledky [MANAHAN, 2009]

<i>Vlastnost</i>	<i>Důsledky</i>
Výborné rozpouštědlo.	Transport živin a odpadních látek umožňuje biologické pochody ve vodním prostředí.
Nejvyšší dielektrická konstanta mezi běžnými kapalinami.	Vysoká rozpustnost iontových sloučenin a jejich disociace v roztoku. Tyto roztoky jsou vodiči elektrického proudu.
Vyšší (2–3x) povrchové napětí než u jiných kapalin (kromě rtuti).	Významný fyziologický faktor.

<i>Vlastnost</i>	<i>Důsledky</i>
Propustnost pro viditelné světlo a delší vlnové délky UV-záření.	Bezbarvost umožňuje pronikat světlu potřebnému pro fotosyntézu do poměrně velkých hloubek vodních nádrží.
Maximální hustota v kapalném stavu při 3,98 °C. Při zmrznutí se rozpíná (objem roste až o 9 %).	Led plave a nádrže vesměs nepromrzají až na dno. V teplém období zůstává teplá voda na povrchu, což umožňuje udržet ve spodních chladných vrstvách obsah rozpuštěného kyslíku potřebný pro vodní organismy.
Vyšší výparné teplo (2450 J.g ⁻¹ či 585 cal.g ⁻¹ při 20 °C) než jiné kapaliny.	Určuje přenos tepla a pohyb molekul vody mezi atmosférou a vodními nádržemi.
Vyšší krystalizační teplo než jiné kapaliny (kromě amoniaku).	Stabilizace teplot kolem bodu mrazu.
Vyšší specifické teplo (4,184 J.g ⁻¹ .deg ⁻¹ neboli 1 cal.g ⁻¹ .deg ⁻¹) než jiné kapaliny (kromě amoniaku).	Stabilizace teplot ovlivňuje život vodních organismů i území kolem velkých vodních ploch (teplota vodních nádrží se mění pomaleji než vzduchu či půdy). Stabilizace tělesné teploty teplokrevných živočichů. Využití jako chladicího média.

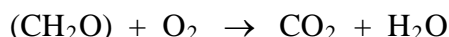
Chemismus vodního systému je velmi komplexní a má mnoho proměnných. Velmi významnou roli hrají **rozpuštěné plyny**, např. kyslík pro vodní živočichy, či oxid uhličitý pro řasy.

Rozhodující podíl rozpuštěného **kyslíku** pochází z atmosféry. Část sice vyprodukují řasy a vodní rostliny během světelné fáze fotosyntézy, ale část opět spotřebují během noci a na rozklad odumřelých řas a dalších organismů. Rozpustnost kyslíku ve vodě závisí na teplotě vody, parciálním tlaku kyslíku ve vzduchu a na obsahu solí ve vodě (**tabulka 5.4**). Je třeba rozlišovat mezi rozpustností, tj. rovnovážnou koncentrací kyslíku při rovnováze mezi vodou a vzduchem a skutečnou koncentrací ve vodě. V proudících vodách je obvykle nasycení kolem 90 %, ve vodách stojatých je nižší. Za určitých okolností může dojít i k dočasnému přesycení vody kyslíkem: buď při mimořádné turbulenci vody na jezích, peřejích a vodopádech, či při intenzivní fotosyntetické asimilaci zelených vodních organismů.

Tab. 5.4 Vliv teploty na rozpustnost kyslíku ve vodě (mg.l⁻¹) za normálního tlaku vzduchu plně nasyceného vodní parou

Teplota (°C)	Sladká voda	Mořská voda
4	13,11	10,32
8	11,84	9,40
12	10,77	8,62
16	9,86	7,96
20	9,08	7,40
24	8,42	6,92
28	7,84	6,50

Kyslík se ve vodě spotřebovává a jeho koncentrace klesá, pokud není doplňován provzdušněním. Při oxidaci organické hmoty (vyjadřované obecně jako CH₂O v sacharidech) podle schématu



se 1 mg kyslíku spotřebuje na oxidaci 0,94 mg organické hmoty, takže se voda může stát anaerobní. Další kyslík se spotřebovává na oxidaci amonných iontů (nitrifikaci)

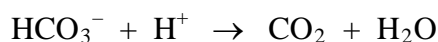


popř. na oxidaci Fe²⁺, Mn²⁺ a sulfidů FeS₂ a SH⁻. Proto při znečištění vodních toků biologickými látkami (např. silážními šťávami, kejdou, odpady z potravinářských výrob apod.) vesměs nejde o přímou toxicitu některé složky, ale o spotřebování kyslíku a udušení ryb a dalších vodních živočichů.

Jako **acidita** (angl. acidity) se označuje kapacita vody neutralizovat anionty OH⁻. Kyselé vody nejsou příliš časté - patří mezi ně např. některé důlní vody. Aciditu vytvářejí CO₂, někdy též H₂PO₄⁻, H₂S a kyselé kationty, zejména Fe³⁺. Nejvýznamnější slabou kyselinou ve vodě je **oxid uhličitý**, který pochází ze vzduchu, z rozkládající se organické hmoty a také vzniká při temnostní fázi fotosyntézy. Podíly CO₂, HCO₃⁻ a CO₃²⁻ v závislosti na hodnotách pH vody jsou uvedeny na **obrázku 5.2**. Čistá voda, která je v rovnováze s neznečištěným ovzduším, má při 25 °C v důsledku rozpuštěného oxidu uhličitého pH 5,65. Celková acidita se stanovuje titrací do pH 8,3.

Obr. 5.2 Distribuční diagram systému CO₂; HCO₃⁻ a CO₃²⁻ ve vodě

Alkalita (angl. alkalinity) je kapacita vody neutralizovat vodíkové kationty. Je to významný ukazatel chemie i biologie vod, nutný např. při úpravách vody na pitnou, pro použití v kotlích apod. Alkalitu vytvářejí především anionty HCO₃⁻, CO₃²⁻ a OH⁻, které se stanovují titrací do pH 4,5:



Základní vztah pro výpočet alkality, pokud by ji vytvářely jen tři uvedené složky, je následující:

$$[\text{alkalita}] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Je třeba rozlišovat mezi zásaditostí (bazicitou) udávanou hodnotou pH a alkalitou. Alkalita je kapacitní údaj. Příklad: 0,001 M NaOH má pH 11, ale neutralizuje jen 0,001 M roztok kyseliny, zatímco 0,1 M NaHCO₃ má pH 8,34, ale neutralizuje 0,1 M roztok kyseliny. Roztok hydrogenuhličitanu má tedy nižší zásaditost, ale 100x vyšší alkalitu než roztok louhu.

Tvrdość vody (angl. water hardness) způsobují kationty Ca²⁺ a Mg²⁺. **Přechodná tvrdość** (angl. temporary hardness) je způsobena přítomností Ca²⁺ a HCO₃⁻ a může být odstraněna povařením vody, při němž uniká CO₂ a usazuje se tzv. kotelní kámen:



Reakce ale může probíhat i v opačném směru jako rozpouštění vápence (krasové jevy), a to v případě vod s vysokým obsahem rozpuštěného CO₂. Vody s obsahem oxidu uhličitého v rovnováze s ovzduším mají jeho hladinu pro rozpouštění uhličitanů kovů alkalických zemin (CaCO₃, MgCO₃) jen nízkou. Zvýšené obsahy CO₂ bývají ve vodách, v nichž probíhá mikrobiální oxidace organické hmoty.

Významnou roli při posuzování agresivních nebo inkrustačních (kotelní kámen) účinků vod hrají vápník a hydrogenuhličitan. Hořčík je méně problematický, protože jeho soli jsou lépe rozpustné než obdobné soli vápenaté. Odlišná situace je u chuti pitných vod. Nejlepší jsou tzv. tvrdé vody obsahující převážně vápník (nad 20 mg.l⁻¹) a hydrogenuhličitan. Při více než 250 mg.l⁻¹ hořčíku se již projevuje hořká chuť a při ještě vyšších hladinách síranu hořečnatého se dostávají projímavé účinky. Zvýšený výskyt hořčíku a v menší míře i vápníku v pitné vodě se považuje za preventivní faktor kardiovaskulárních onemocnění.

Pojmy tvrdość, přechodná tvrdość i další obdobné jsou vývojově překonány a neměly by se používat. Dříve používaná jednotka německý stupeň (°N) odpovídá 0,179 mmol Ca + Mg v litru.

5.1.2 Základy mikrobiologie vod

Velkou část chemických dějů ve vodách zprostředkovávají mikroorganismy - bakterie, nižší houby, prvoci a řasy. Viry sice na chemii vody nemají vliv, ale protože často přežívají úpravy vod na vodu pitnou, je třeba je brát v úvahu z hygienického hlediska.

Z řas a **sinic** se ve sladkých vodách vyskytují především chlorofyta (zelené řasy), např. rod *Chlorella*. **Nižší houby** (vláknité houby, plísně) ve vodě nerostou dobře, ale do vod se dostávají produkty jejich činnosti z půdy - např. huminové kyseliny. **Prvoci** (protozoa), mikroskopičtí živočichové tvoření eukaryotickými buňkami, jsou ve vodě významní z několika důvodů:

- jsou aktivní při oxidaci biomasy, čehož se využívá při čistění odpadních vod,
- mohou narušovat bakterie odbourávající biologické materiály tím, že tyto bakterie využívají jako substrát (živiny),
- parazitická protozoa mohou vyvolat onemocnění u hospodářských i volně žijících zvířat, příp. i u lidí (malárie, spavá nemoc, některé typy úplavice).

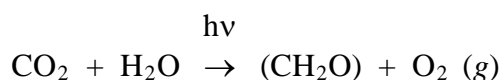
Baktérie jsou prokaryotní mikroorganismy, které mají mimořádně velký měrný povrch, takže do vnitřní části buňky se mohou snadno dostávat chemické látky z vnějšího prostředí. Navíc vylučují exoenzymy, které štěpí pevné živiny na jednodušší rozpustné látky, schopné procházet přes buněčnou stěnu. **Aerobní baktérie** využívají kyslík jako příjemce elektronů



zatímco **baktérie anaerobní** (též označované jako obligátně či striktně anaerobní) jsou schopny růst a množit se jen za nepřítomnosti molekulárního kyslíku (anoxické prostředí). **Fakultativně anaerobní baktérie** využívají molekulární kyslík pokud je dostupný, nebo za jeho nepřítomnosti využívají jako příjemce elektronů jiné látky přítomné ve vodě - zejména NO_3^- a SO_4^{2-} . V závislosti na teplotě nejvhodnější pro jejich životní pochody se baktérie dělí na **psychrofilní** s optimální teplotou pod 20 °C, **mesofilní** rostoucí nejlépe v intervalu teplot 20–45 °C a **termofilní** s optimem nad 45 °C.

5.1.2.1 Mikrobiální přeměny uhlíku

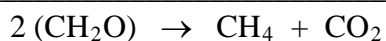
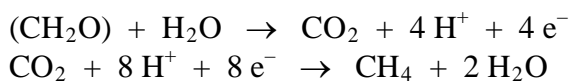
Většina mikroorganismů získává energii přeměnami oxidačního stupně uhlíku. Např. při fixaci oxidu uhličitého řasami či rostlinami na sacharidy se oxidační stupeň mění z +4 na 0:



Při zániku řasy dojde k rozkladnému procesu vytvořené organické hmoty, reakce probíhá obráceným směrem a baktérie získávají energii pro své životní pochody.

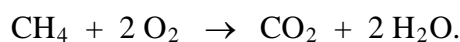
Methanogenní baktérie

Tvorba methanu v anaerobním prostředí např. sedimentů probíhá zejména při vysokém obsahu organických látek a nízkých hladinách dusičnanů a síranů. Jedná se o koncový krok bakteriálního rozkladu organické hmoty a touto cestou se do atmosféry dostává až 80 % z celkového emitovaného methanu. Zjednodušeně: celulosa je enzymově štěpena až na β -D-glukosu, z níž v závislosti na podmínkách vznikají kyselina octová, kyselina máselná a oxid uhličitý. Ty jsou pak enzymově redukovány na methan:



Methan vytvářejí zejména druhy čtyř obligátně anaerobních rodů: *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* a *Methanosarcina*.

Tvorba methanu probíhá jak v přírodě při přirozeném rozkladu organické hmoty v anoxických částech nádrží (bahenní plyn), tak při řízeném čištění odpadních vod. Vytvořený methan může být za aerobních podmínek oxidován specifickými baktériemi, např. rodem *Methanomonas*, na oxid uhličitý



Meziprodukty postupné oxidace jsou methanol, formaldehyd a kyselina mravenčí.

5.1.2.2 Mikrobiální přeměny dusíku

Vzhledem k pestrosti sloučenin dusíku existuje řada mikrobiálních dějů, při nichž dochází k jejich přeměnám. Přehledné schéma je uvedeno na **obrázku 5.3**.

Obr. 5.3 Schéma přeměn dusíkatých sloučenin ve vodách [Manahan, 1994]

Fixace dusíku

Fixace dusíku představuje přeměnu vzdušného N_2 na NH_4^+ podle schématu:



Tuto schopnost má jen velmi malé množství vodních mikroorganismů: *Azotobacter*, několik druhů rodu *Clostridium* a sinice (cyanobaktérie, dříve označované jako modrozelené řasy). Ve většině přirozených sladkovodních systémů je fixace dusíku jen velmi nízká.

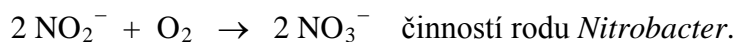
Nitrifikace

Jedná se o bakteriální oxidaci amoniakálního dusíku na dusičnanový (nitrátový). Ve vodách a půdách je tento pochod velmi významný. Dusík ve vodě v rovnováze s atmosférou je většinou v oxidačním stupni +5 (dusičnany), zatímco v biologických materiálech převážně ve stupni -3 ve formě aminoskupin a dusíku vázaného v heterocyklech. Schématicky jde o přeměnu



Nitrifikace je v přírodě důležitá pro vytvoření základní formy, v níž rostliny přijímají dusík, tedy dusičnanů. Přirozená nitrifikace je katalyzována baktériemi ve dvou krocích:

$2 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 NO_2^- + 2 H_2O$ činností rodu *Nitrosomonas*
a následnou oxidací vytvořených dusitanů (nitritů)

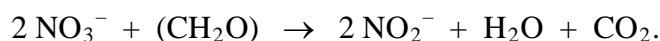


Oba rody jsou obligátně aerobní, musí tedy mít k dispozici molekulární kyslík.

Redukce dusičnanů

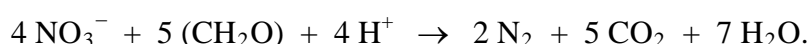
Redukce dusičnanů probíhá v závislosti na podmínkách třemi pochody:

- jako *asimilace*, kdy organismy využívají NO_3^- jako zdroj dusíku na tvorbu oxidačního stupně -3 pro výstavbu svých bílkovin, dusíkatých heterocyklických sloučenin aj.,
- na *dusitany*, kdy slouží dusičnany jako příjemci elektronů:



V tomto směru by mohly být ionty NO_3^- vhodnou náhradou molekulárního kyslíku. Limitujícím faktorem je však poměrně nízký obsah dusičnanů ve vodách. Vznikající dusitany jsou navíc pro řadu mikroorganismů poměrně toxické,

- při *denitrifikaci* se dusičnany redukují až na plyny obsahující dusík, zejména na N_2 :

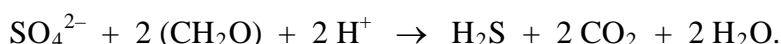


Tímto způsobem se dočasně fixovaný dusík vrací do atmosféry. Denitrifikace se rovněž využívá při třetím stupni čištění odpadních vod (viz kap. 5.4). Protože jsou dusičnany účinnými příjemci elektronů a vznikající molekulární dusík je pro mikroorganismy neškodný, umožňuje denitrifikace růst bakterií za anoxických podmínek (tj. za nepřítomnosti molekulárního kyslíku, ale při výskytu NO_3^- a NO_2^-).

5.1.2.3 Mikrobiální přeměny síry

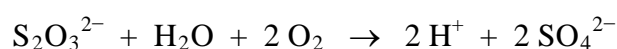
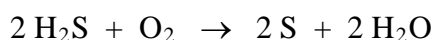
Pokud jde o oxidační stupně, existuje analogie mezi dusíkem a sírou: v prostředí se vyskytují především oxidované formy - zejména sírany (+6), zatímco v biologických materiálech hlavně formy redukované, jako jsou thiooly a sulfidy (-2). Při mikrobiálním rozkladu organických sloučenin síry je běžným produktem sulfan, některé bakterie vytvářejí elementární síru. Za přítomnosti kyslíku jsou sirné sloučeniny oxidovány až na sírany.

Bakterie rodu *Desulfovibrio* dokáží redukovat sírany na sulfan, přičemž síran využívají jako příjemce elektronů při oxidaci organické hmoty:



Pro tento děj jsou však zapotřebí ještě další bakterie oxidující organickou hmotu až na oxid uhličitý, protože samotné *Desulfovibrio* ji oxidují jen na kyselinu octovou. Sulfan mohou oxidovat obligátně anaerobní purpurové a zelené sirné bakterie na vyšší oxidační stupně.

Aerobní bezbarvé sirné bakterie, např. *Thiobacillus thiooxidans*, dokáží využívat molekulární kyslík k oxidaci sulfanu, elementární síry i thiosíranů:



Kumulace elementární síry v buňkách purpurových i bezbarvých sirných bakterií byla podstatou vzniku fosilních ložisek síry.

Bakteriálním rozkladem sirných aminokyselin (cystein, cystin, methionin aj.) vznikají těkavé sloučeniny, zejména methanthiol CH_3SH a dimethyldisulfid $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, které se podílejí na zápachu rozkládající se organické hmoty.

5.1.2.4 Mikrobiální přeměny fosforu

Biodegradace ve vodě i v dalších složkách ŽP má především dvě významné role:

- hydrolýzou polyfosfátů (zejména z prostředků pro myčky nádobí) na trihydrogenfosfáty se vytváří forma živin využitelných pro růst řas,
- detoxikují se vysoce toxické organofosfáty, používané zejména jako insekticidy.

5.1.2.5 Redox potenciál

Oxidačně-redukční potenciál (**RP**, E_h) vyjadřuje vlastnost systému přijímat či poskytovat elektrony. Aerobní systém má vysoký RP (vesměs >400 mV), protože kyslík má schopnost přijímat elektrony (a např. tvořit vodu, nebo oxidovat železo na Fe_2O_3). RP se vyjadřuje napětím (mV) potřebným k zabránění pohybu elektronů mezi zkoušeným systémem a standardní elektrodou a je závislý na teplotě a hodnotě pH. RP s rostoucí hloubkou zamokřených půd či sedimentů rychle klesá, protože do nich kyslík proniká jen pomalu. Posloupnost redox pochodů je uvedena v **tabulce 5.5**.

Tab. 5.5 Posloupnost redukce anorganických sloučenin při pH 7,0

Reakce	Redox potenciál (mV)
Redukce kyslíku za vzniku vody $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	816
Redukce dusičnanů na dusitany $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	421
Redukce Mn^{4+} na manganaté soli $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	396
Redukce Fe^{3+} na železnaté sloučeniny $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 182
Redukce síranů na sulfan $\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	- 215
Tvorba methanu redukcí oxidu uhličitého $\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 244

Jakmile je spotřebován kyslík aerobní respirací a RP klesne na asi 420 mV, dojde k bakteriální denitrifikaci dusičnanů a poté k dalším bakteriálním redukcím, v nichž jsou redukovány látky příjemci elektronů. Mezi redox potenciály redukce Mn^{4+} a Fe^{3+} je značný

rozdíl. Manganičité sloučeniny jsou redukovány bakteriemi fakultativně anaerobními, tj. snášejícími určité období aerobních podmínek, zatímco bakterie redukující železité sloučeniny jsou obligátně anaerobní. Zda je prostředí oxidační či redukční, se dá poznat podle barvy sedimentu, resp. půdy: sloučeniny dvojmocného železa jsou šedavé, trojmocného rezavé. Jakmile hladina vody klesne a do sedimentu či půdy začne pronikat vzduch, stávají se produkty redukčních reakcí uvedených v tabulce 5.5 substrátem pro oxidační bakterie.

5.2 Povrchové vody

Podle výskytu se sladké vody (angl. fresh waters) dělí na **povrchové** (surface waters), kam patří vodní toky (watercourses, streams), jezera (lakes), rybníky (ponds malé, lakes velké), přehradní nádrže (reservoirs) apod. (souhrnně bodies of water) a na **podzemní** (groundwaters). **Mokřady** (wetlands) jsou zaplavené plochy s mělkou vodou umožňující růst rostlin kořenících ve dně. Zvláštní formu představují **ústí řek** do moří a oceánů (estuaries), kde dochází k mísení vody sladké a slané. Jsou místem rozmnožování mnoha mořských organismů.

5.2.1 Moře a oceány

Moře a oceány pokrývají přibližně 71 % zemského povrchu. Na rozdíl od atmosféry, která je vyhřívána zdola teplem sálajícím ze Země, jsou vodní plochy ohřívány shora. Teplejší a tedy lehčí voda se udržuje na povrchu a je poměrně dobře promíchávána větrem. V závislosti na intenzitě slunečního záření tvoří prohrátá voda vrstvu 75–200 m hlubokou, s průměrnou globální teplotou 18 °C. Asi 95 % hmoty vody je však v hloubce s teplotou kolem 4 °C.

Atmosférické proudění vyvolává i proudění vody v oceánech - kolem rovníku od východu na západ a od rovníku k pólům (např. Golfský proud). Tím se více než polovina zachycené tepelné energie přenesení do mírných pásů a dokonce až do subpolárních oblastí. Ochlazením tato voda klesne do větších hloubek, obohatí se živinami a pomalu (řádově desetiletí až staletí) se vrací zpět k rovníku. To vede v určitých oblastech (např. u pobřeží Peru) k intenzivnímu růstu planktonu a následně i ryb.

Roční přísun sladké vody řekami by obměnil vody oceánů za asi 34 tisíc let. Skutečná obměna povrchové vrstvy je však asi desetkrát rychlejší. V malých uzavřených mořích (např. Azovské) probíhá ještě podstatně rychleji. Na obměně horní vrstvy se podílejí srážky i pohyb vody z větších hloubek.

Z geologického hlediska hladiny oceánů značně kolísaly. Během posledních deseti tisíc let (holocén) stouply o 120 m, a to táním ledovců po ústupu poslední doby ledové - tím se např. oddělila Británie od pevniny. Za posledních sto let se hladiny zvýšily o 12 cm. Ke kritickému zvýšení hladin by mohlo dojít v případě vývoje silného skleníkového efektu.

Složení mořské vody

Běžná slanost je kolem 3,5 ‰. V Atlantiku, kde je odpar poněkud vyšší než přítoky a srážky, je kolem 3,6–3,7 ‰, v Pacifiku do 3,4 ‰. Obsah solí je velmi stabilní, jsou rozpuštěny prakticky natrvalo. Obvyklé obsahy iontů v mořské vodě jsou uvedeny v **tabulce 5.6**.

Tab. 5.6 Obsahy iontů v mořské vodě

Ion	Obsah (mg.l ⁻¹)	Poměr ke chloridům
Sodík	10760	0,556
Hořčík	1294	0,067
Vápník	412	0,021
Draslík	399	0,021
Stroncium	7,9	0,0004
Chloridy	19350	1,000
Sírany	2712	0,140
Hydrogenuhličitaný	145	0,008
Bromidy	67	0,004
Křemičitaný	2,9	0,0002
Boritany	4,6	0,0002

Přísun solí řekami představuje jen nepatrný podíl: obsah vápníku by se zdvojnásobil za 1,1 milionu let, většiny dalších za desítky milionů let. Určité množství solí strhává na pevninu vítr ve formě aerosolů. Další část solí se ukládá v sedimentech - např. CaCO₃ z lastur, ale také hořčík ve formě nerozpustných křemičitanů (tzv. převrácené zvětrávání).

Čistá primární produkce

V mořích se může vytvářet až třetina globální primární produkce. Organická hmota je vytvářena fytoplanktonem v povrchových provzdušněných vrstvách v množství asi 35 až 40 miliard tun uhlíku za rok, z toho asi 80 % na otevřených mořích a oceánech. Nejvyšší intenzita produkce je však na mělčinách, u ústí řek a tam, kam do povrchových vrstev vystupují z hloubky vody obohacené živinami. Většinu - asi 60 % - vytvořené čisté primární produkce (ČPP) konzumuje zooplankton a zbytek bakterioplankton v povrchových vodách. Zooplankton je článkem potravního řetězce, avšak bakterioplankton je konzumován bakteriovory, kteří organické látky mineralizují a uvolňují oxid uhličitý. Celkově se asi 90 % ČPP přemění na anorganické látky (CO₂, dusičnany, fosfáty aj.) v povrchových vodách a zbývajících 10 % v hloubce.

Cyklus uhlíku

Na hladině oceánu by měla teoreticky existovat rovnováha mezi atmosférickým CO₂ a rozpuštěným HCO₃⁻. Protože se však hydrogenuhličitaný spotřebovávají fotosyntézou a tvorbou CaCO₃, jsou povrchové vrstvy nedosycené. Míra rozpouštění CO₂ závisí na jeho koncentraci v atmosféře a na teplotě vody (při 0 °C je asi dvojnásobná než při 20 °C).

Rozpouštění oxidu uhličitého ovlivňuje jeho koncentraci v atmosféře, ale tlumivá kapacita oceánů je omezená a nestačí odčerpávat rostoucí emise CO₂ ze spalování fosilních paliv. Oceán je označován ve vztahu k atmosféře za "uhlíkovou pumpu". Na každou molekulu CO₂ v atmosféře připadá asi 50 molekul v oceánech. V letech 1800– ~1995 oceány absorbovaly téměř polovinu veškerého CO₂ produkovaného lidskými činnostmi. Téměř čtvrtinu z tohoto množství zadržoval Atlantický oceán, přestože představuje jen asi 15 % plochy světových oceánů. Příčinou je především vysoký obsah vápenatých řas, které váží vzdušný CO₂ do svých vápenatých schránek (což je podstata "uhlíkové pumpy"). Výkonnost tohoto procesu však začala klesat: až do desetiletí 1980–1990 oceány absorbovaly 1,8 mld tun ročně,

v 90. letech už jen 1,6 mld tun. Příčinami jsou nedostatek rozpuštěného vápníku pro růst řas, ve stále teplejších povrchových vrstvách vody se rozpouští méně CO₂, rozpustnost CO₂ klesá i v důsledku rostoucí kyselosti vody.

Hodnota pH mořské vody se pohybuje kolem 8,0 v důsledku tlumivé kapacity rozpuštěného oxidu uhličitého.

Vápenaté sedimenty

V organismech zooplanktonu, ústřic a řady dalších se vytváří množství CaCO₃, které podstatně převyšuje přísun vápníku do oceánů řekami. Rozkladem organických látek vzniká CO₂, který je v hlubokých vodách, které jsou studené a pod značným tlakem, rozpuštěný ve výrazně vyšších koncentracích než při hladině, ale přesto ještě ne ve zcela nasycených roztocích. Proto se minerální zbytky zooplanktonu a jiných organismů v hluboké vodě rozpouštějí. V Atlantiku tento děj probíhá až do hloubky kolem 3700 m. Vápenaté sedimenty se proto udržují jen v mělkých vodách.

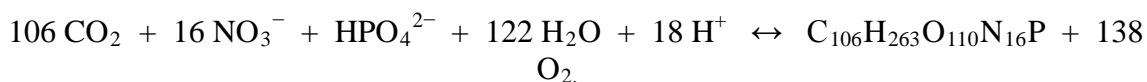
5.2.2 Vodní nádrže a mokřady

Mokřady hrají značnou roli v produkci biomasy a v rovnováze ekologických systémů. Chemické děje, které v nich probíhají, jsou značně podobné pochodům v netekoucích vodách, proto jsou mokřady a vodní nádrže uvedeny společně.

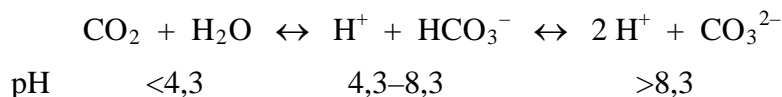
Primární produkce a cykly živin v netekoucích vodách jsou významně ovlivněny fyzikálními vlastnostmi vody, jak byly shrnuty v tabulce 5.3. Kyslík rozpuštěný ve vodě je asi 10000x méně pohyblivý než ve vzduchu. Sluneční záření ohřívá povrchové vrstvy, ale do větších hloubek neproniká. V hlubších nádržích proto dochází v letním období k **teplotní** (termální) **stratifikaci** (rozvrstvení, vertikální zonaci). K dokonalé stratifikaci dochází u nádrží hlubokých alespoň 25 m a s dobou průtoku alespoň několik desítek dnů. Vytvářejí se pak tři vrstvy: **epilimnion**, což je vrchní prohřátá vrstva, **metalimnion** (skočná vrstva), v níž dochází k rychlé změně teplot a **hypolimnion** jako spodní vrstva, jejíž nízká teplota se mění jen málo. V této vrstvě v hlubokých nádržích je teplota vody trvale kolem 4 °C. Výška metalimnionu v hlubokých nádržích představuje několik metrů. Teplotní stratifikace vzniká po období jarní cirkulace vody a zaniká během cirkulace podzimní. K cirkulaci dochází v důsledku měnících se teplot horních a spodních vrstev vody při zvyšujících se teplotách ovzduší na jaře a klesajících na podzim.

Teplotní stratifikace určuje rovněž **stratifikaci dalších jakostních ukazatelů** vody, jako obsahu rozpuštěného kyslíku a oxidu uhličitého, sloučenin fosforu, železa a manganu, hodnoty pH, alkality a acidity. Velmi významná je zejména **kyslíková stratifikace**, protože spoluurčuje chemické a biochemické procesy v nádržích. Zdrojem kyslíku je provzdušňování a fotosyntéza fytoplanktonu. Zatímco svrchní vrstvy epilimnionu mohou být při intenzivním slunečním svitu dokonce přesyceny kyslíkem, v hypolimnionu může během letního, ale také zimního období (tzv. letní a zimní stagnace) dojít až k úplnému vyčerpání kyslíku a vytvoření anoxických podmínek. Příčinou je větší biochemická spotřeba kyslíku na mikrobiální rozklad organické hmoty, která nestačí být kompenzována difúzí kyslíku do hypolimnionu.

Fytoplankton se v létě množí v epilimnionu. **Fotosyntetická asimilace** probíhá podle schématu:



Je zřejmé, že zleva doprava probíhá asimilace, v opačném směru disimilace (respirace). Z empiricky odvozeného sumárního vzorce biomasy o molekulové hmotnosti 3550 Da vyplývá, že pro produkci biomasy řas je třeba stechiometrický poměr C : N : P = 106 : 16 : 1. Limitujícím prvkem asimilace se může stát podle pravidla minima kterýkoli z těchto prvků, ale většinou je jím fosfor, méně často dusík. Oxid uhličitý nezbytný pro fotosyntézu se rozpouští ve vodě a jeho formy závisejí na pH (srovnej obrázek 5.2):



Biomasu, ale také živiny ve vodní nádrži lze rozdělit na *autochtonní*, tedy vytvořené, nebo rozpuštěné z ovzduší přímo v nádrži, zatímco organická hmota a živiny vnesené do nádrže přítoky, srážkami a erozí (splachy) jsou *allochtonní*.

V přirozených podmínkách bez antropogenních vlivů je přísun fosforu do nádrží nízký - fosforečnany jsou poutány na minerální složky půdy, jsou složkou vegetace, ve srážkách je sloučenin fosforu minimálně - a většina je ho proto ve vodě vázána v řasách. Podíl volného využitelného fosforu je velmi nízký a obnovuje se především mineralizací uhynulých řas, a to až v několika cyklech během roku. Při stratifikaci je volný fosfor v epilimnionu brzy organismy vyčerpán. Navíc se část fosforečnanů váže v nerozpustných formách v sedimentech. Při obohacení vody o sírany z kyselých dešťů však může dojít k iontovýmenné reakci a fosfor (= fosforečnany) se uvolní do vody.

Pokud se stane limitujícím prvkem dusík, dojde ke změně ve složení mikroflóry - místo zelených řas se začnou množit sinice (cyanobaktérie), které dokáží fixovat N₂ ze vzduchu. To však vyvolává riziko tvorby toxinů (viz kap. 5.3).

Jiná situace nastává v nádržích v obydlených oblastech, kdy se do nich dostává zvýšené množství minerálních živin, především fosforu z prostředků pro myčky nádobí a v menší míře z minerálních hnojiv a dusičnanů ze zemědělské výroby, příp. obou prvků ze splaškových vod. V hnojených rybnících jsou zdrojem zejména fosforu použítá organická hnojiva. Obsah živin pro růst řas a dalších vodních organismů se označuje jako **trofie** (úživnost).

Nádrže, resp. jejich vody se pak dělí na **oligotrofní**, do nichž je přísun živin z povodí nízký, zdrojem živin jsou spíše srážky. ČPP takových nádrží je nízká - asi do 0,3 g C.m⁻².d⁻¹. **Eutrofní** nádrže mají vysoký přísun živin z povodí. Vesměs jde o mělké prohráté nádrže s vysokou ČPP. Jako **eutrofizace** se pak označuje růst obsahu minerálních živin, především sloučenin fosforu a dusíku a následný nárůst biomasy řas, sinic a vodních rostlin.

Mírou úživnosti vody je **trofický potenciál**. Pro jeho stanovení se využívá primárních producentů, především řas, kteří bezprostředně reagují na nabídku živin. Za usančních laboratorních podmínek se zjišťuje, jaké množství biomasy a jak rychle se může vytvořit ze zásoby biogenních prvků v testované vodě. Trofie tedy představuje okamžitý stav eutrofizace, trofický potenciál pak maximální možnou růstovou odezvu řas na dané složení vody. Stupně trofie jsou uvedeny v **tabulce 5.7**.

Tab. 5.7 Stupně trofie vod

Stupeň trofie		Trofický potenciál (mg biomasy.l ⁻¹)
Ultraoligotrofní	velmi slabě úživná až neúživná	<5
Oligotrofní	slabě úživná	5–50
Mesotrofní	středně úživná	50–200
Eutrofní	silně úživná	200–500
Polytrofní	velmi silně úživná	500–1000
Hypertrofní		>1000

Antropogenní (indukovaná) eutrofizace porušuje biologickou rovnováhu ve vodě. Intenzivnější primární produkce vytváří jednak zelené a zelenomodré tzv. **vegetační zbarvení** horní vrstvy vody do hloubky asi 5 m, jednak tzv. **vodní květ**, kdy se řasy a sinice nahromadí masově těsně u hladiny. Za tohoto stavu existuje riziko sekundárního znečištění vody organickými látkami, vznikajícími životními pochody příliš intenzivně rozmnoženého fytoplanktonu. Taková voda se obtížně vodárensky upravuje a může být nevhodná i pro rekreační účely (viz kap. 5.3).

5.2.3 Vodní toky

Charakter toků je významně ovlivněn charakterem půdy a rostlinného pokryvu v povodí. Na zkypřených půdách a v lesích se srážky vsakují a zadržují, zatímco na půdách udusaných probíhají tyto děje jen omezeně. Rostliny odebírají svými kořeny velká množství vody pro transpiraci, proto odlesněním zadržování vody výrazně klesá. Jílovité půdy jsou sice méně porézní než písčité, ale jejich schopnost poutat vodu je vyšší. Část vody se zadržuje v půdě, část klesá do hloubky, odkud se dostává do řečiště vodního toku. Při intenzivních srážkách se část vody dostává do toku přímo povrchově, přičemž obvykle strhává částice půdy a porostu (vodní eroze).

V tekoucí vodě jsou obsaženy jak rozpuštěné látky (vesměs v iontové formě), tak pevné částice (partikule). Rozpuštěné látky pocházejí ze srážek a z půdy, a to jak z rostlinných zbytků, zvětrávání hornin, tak z agrochemikálií. Částice jsou strhávány vodní erozí (smyvy, splachy) a z průchodu půdou. Velikost je různá - od koloidních jílu po části rostlin. Část je unášena jako suspenze v proudu, část se pomaleji posunuje po dně.

Uhlík v malých tocích pochází převážně ze smyvů a z opadu z okolní vegetace. Rozpuštěnou organickou hmotu tvoří především sacharidy a aminokyseliny vymyté ze zbytků rostlin a huminové kyseliny a fulvokyseliny vymyté z půdy. Podíl rozpuštěného organického uhlíku k organickému uhlíku vázanému v částicích vzrůstá směrem po toku. ČPP malých toků je nízká. Ve větších, pomalu tekoucích řekách je ČPP vyšší, a to jak z fytoplanktonu, tak z rostlin kořenících ve vodě. V tomto případě značná část organického uhlíku pochází ze zaplavovaných (inundovaných) ploch. Globálně vnáší řeky do oceánů asi 0,4–0,5 miliard tun uhlíku ročně.

Potoky s větším spádem odnášejí určitá množství **dusíku** a **fosforu** do nižších poloh, a to převážně ve formě částic. To pak představuje pro zaplavované plochy přísun živin. Během toku řek do oceánů se mnohokrát opakuje cyklus zabudování rozpustných a využitelných forem dusíku a fosforu do živých organismů a mineralizace po jejich úhynu. Řeky odnášejí ročně do oceánů asi 20 milionů tun fosforu (téměř veškerý ve formě částic) a asi 36 milionů

tun dusíku (téměř 90 % v organických formách). Tyto toky prvků se výrazně zvýšily lidskou činností - odhaduje se asi dvakrát u dusíku a třikrát u fosforu proti předindustriální éře. Je však zřejmé, že tyto změny jsou velmi různé v rozvinutých a v rozvojových částech světa.

Nejvíce suspendovaných látek je ve vodě toků při velkých průtocích, kdy je strháván sediment, příp. při záplavách, nebo po odstranění vegetace v povodí. Asi 70 % světového transportu suspendovaných sedimentů unášejí řeky jihovýchodní Asie (Žlutá řeka, Mekong aj.), zatímco Amazonka s 20 % světového průtoku nese jen asi 9 % z globálního množství. To je důsledkem jejího vesměs plochého povodí. Do suspendovaných částic se váže z vody část rozpuštěného fosforu, ale také vysoký podíl těžkých kovů a chlorovaných uhlovodíků.

5.3 Znečišťující látky ve vodách

Kromě kontaminantů a polutantů uvedených souhrnně v kap. 3 jsou pro vody charakteristické některé další:

- živiny (nutrienty) řas vedoucí k eutrofizaci, ke zhoršení vodárenské upravitelnosti, příp. tvorbě toxinů,
- látky vyvolávající nadměrnou aciditu, alkalitu či tvrdost vody,
- komunální (splaškové) odpadní vody a vody z chovů zvířat s vysokým obsahem organických látek, na jejichž odbourání se spotřebovává kyslík rozpuštěný ve vodě. Komunální vody dále obsahují značná množství detergentů a oba typy vod pak jsou kontaminovány patogenními mikroorganismy.

Ve vyspělých zemích přestala být pitná voda zdrojem závažných bakteriálních a virových onemocnění. Větší riziko představuje kontaminace chemickými látkami, jejichž užití se od poloviny 20. století rychle zvyšuje. Tyto polutanty se do povrchových vod dostávají buď z **bodových zdrojů**, jako jsou výrobní jednotky či vyústění komunální kanalizace, nebo **plošně** (difúzně). Z hlediska množství je největší podíl plošného znečištění vod spjat s velkoplošnými činnostmi v povodí (angl. watershed) a se způsobem obhospodařování krajiny (land use). Závažným výsledkem plošného znečištění je transport rizikových látek v erozních produktech a jejich postupné usazování ve formě sedimentů. Tím se zanášejí koryta toků i nádrží.

Při vodní erozi jsou přednostně odnášeny lehčí částice s vyššími sorpčními schopnostmi, než mají ostatní půdní složky. Většina cizorodých látek (pocházejících převážně z imisí) je navázána právě na tyto částice. K sedimentaci dochází především ve velkých nádržích. Přednostně jsou do **sedimentů** ukládány redukovatelné ionty (Fe, Mn, Ni, Co), zatímco další těžké kovy (Cd, Pb, Zn, Cu) zůstávají ve větší míře vázány v lehkých suspenzích ve vznosu. Do sedimentů se dostávají i organické polutanty, např. PCB. V sedimentech vodních nádrží je vždy vyšší koncentrace polutantů než v půdách v povodí - např. v sedimentech v Labi jsou koncentrace mědi, rtuti, kadmia a arsenu 10x až 100x vyšší než v geologických formacích v povodí. Proto je třeba volit při navrácení sedimentů zpět do půdy jejich dávky tak, aby výsledný obsah škodlivin nebyl vyšší než limitní hodnoty. Sedimenty rovněž představují riziko pro vodárenské nádrže, chovné rybníky apod., protože může docházet k desorpci kontaminantů do vody.

Přehled běžných složek komunálních odpadních vod je uveden v **tabulce 5.8**.

Tab. 5.8 Primární složky komunálních odpadních vod

Složka	Zdroje	Účinky na vodu a organismy ve vodě
Látky spotřebovávající kyslík	Většina organických látek, zejména exkrementy	Ubývání rozpuštěného kyslíku
Obtížně odbouratelné organické látky	Průmyslové odpady, některé odpady z domácností	Toxické pro vodní organismy
Viry	Lidské exkrementy	Patogenní (pravděpodobně i karcinogenní), hlavní překážka pro recyklaci odpadních vod
Detergenty	Domácnosti, jídelny	Komplikují odstranitelnost tuků a olejů při čištění odpadních vod, toxické pro vodní organismy
Fosfáty	Prostředky pro myčky nádobí, exkrementy, jen v menší míře hnojiva	Živiny pro řasy
Tuky a oleje	Potravinářské výroby, jídelny, domácnosti	Zhoršují vzhled vod, škodlivé pro některé vodní organismy
Soli	Exkrementy, průmyslové odpady	Zvyšují solnost vody
Těžké kovy	Průmyslové odpady, chemické laboratoře	Toxicita
Chelátotvorné látky	Některé detergenty, průmyslové odpady	Způsobují rozpustnost těžkých kovů a jejich transport

Oxidovatelné organické látky

Organické látky v odpadních vodách jsou chemicky velmi různorodé. Některé jsou toxické, jiné narušují sensorické vlastnosti vody (např. ropné produkty či fenoly). Vstup oxidovatelného polutantu do vody (toku či nádrže) vyvolá změny obsahu rozpuštěného kyslíku spotřebovávaného k jeho biologické oxidaci podle schématu na **obrázku 5.4**. Na ose x je čas, resp. vzdálenost po toku, na ose y obsahy rozpuštěného kyslíku a oxidovatelného polutantu. Schéma **samočisticí schopnosti vody** má pět úseků:

- A: *čistý úsek*: neznečištěná, dobře provzdušněná voda s nízkou bakteriální populací,
- B: *úsek rozkladu*: jakmile se do vody dostane oxidovatelný organický polutant, začne probíhat jeho mikrobiální oxidace. Obsah kyslíku klesá, protože provzdušňováním se doplňuje podstatně pomaleji, než je spotřebováván. Bakteriální populace roste,

- C: *úsek hnilobných pochodů*: dokončuje se rozklad polutantu, obsah kyslíku je minimální, bakteriální populace je na svém maximu,
- D: *úsek zotavení*: polutant je odbourán, obsah kyslíku se postupně zvyšuje provzdušněním, bakteriální populace klesá,
- E: *čistý úsek* s obnovením podmínek, jaké existovaly před vstupem polutantu.

Obr. 5.4 Dynamika obsahu kyslíku a oxidovatelného organického polutantu ve vodě {MANAHAN, 1994}

Vzhledem k chemické různorodosti oxidovatelných organických látek se jejich obsah vyjadřuje po přepočtu na mg.l^{-1} kyslíku, potřebného k jejich biochemické (bakteriální, takže též biologické) nebo chemické oxidaci. **Biochemická spotřeba kyslíku (BSK, angl. BOD - biological oxygen demand)** vyjadřuje množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy za aerobních podmínek k mineralizaci organických látek. Pokud se stanovuje v obvyklém pětidenním testu, označuje se BSK_5 . Je kritériem samočistící schopnosti toků a nádrží. Příklady BSK_5 některých vod a odpadů jsou uvedeny v **tabulce 5.9**.

Tab. 5.9 Obvyklá biochemická spotřeba kyslíku pro vody a odpady

Voda, odpad	BSK_5 ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$)
Pitná	0
Říční	jednotky až desítky
Komunální splašková	130–190
Z cukrovarů	1000
Ze škrobáren	2000
Prasečí kejda	20000
Silážní šťávy	70000

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK, angl. chemical oxygen demand, COD) vystihuje obsah všech oxidovatelných látek bez ohledu na to, zda jsou, či nejsou biologicky odbouratelné. Hodnoty jsou proto téměř vždy vyšší než BSK a k vyjádření tohoto stavu se používá poměru $\text{BSK} : \text{CHSK}$. CHSK se stanovuje buď titrací KMnO_4 a označuje se jako

CHSK(Mn), nebo titrací $K_2Cr_2O_7$ s označením CHSK(Cr). U odpadních vod se používá metody s dichromanem.

Pro vyjádření míry znečištění průmyslových a zemědělských odpadních vod se používá tzv. **ekvivalentní počet obyvatel**. Jedná se o fiktivní počet obyvatel, kteří by způsobili stejné znečištění, jako je znečištění posuzované odpadní vody. Základem je **populační ekvivalent**, což je míra znečištění pocházejícího od jednoho obyvatele. U nás se počítá se 60 g BSK₅ na obyvatele a den. Hodnota vychází z toho, že dospělý člověk vyloučí za rok 45–50 kg pevných výkalů a 550 kg moči. Ukázka tohoto způsobu vyjadřování míry znečištění odpadních vod je uvedena v **tabulce 5.10**.

Tab. 5.10 Znečištění odpadních vod ze zemědělské a průmyslové výroby v BSK₅, vyjádřené ekvivalentním počtem obyvatel [PITTER, 2009]

Zdroj	Jednotka	Ekvivalentní počet obyvatel
Výkrmna vepřů	1 vepř	3
Stáj dojnic	1 kráva	5–10
Mlékárna	1 m ³ mléka	40–230
Cukrovar	1 t řepy	45–70
Papírna	1 t papíru	200–900
Škrobárna	1 t brambor	500
Pivovar	1 m ³ piva	150–350
Koželužna	1 t kůží	1000–5000
Celuloska	1 t sulfitové celulosy	3000–5000

Toxiny vodních květů sinic

Problematika vodních květů sinic je jednoznačně spjata s eutrofizací povrchových vod a s ukládáním detritu a živin v sedimentech nádrží. Živiny ve vodách nejsou v našich podmínkách limitujícím faktorem masového růstu sinic. Biomasa vodních květů sinic může působit četné obtíže při rybářském, rekreačním i vodárenském využití nádrží. Sinice produkují řadu látek zhoršujících sensorické vlastnosti vody, ale také toxiny, označované jako **cyanotoxiny** (souhrnně BLÁHA a MARŠÁLEK, 2009, či www.sinice.cz).

Ty se člení do několika skupin, z nichž mezi nejzávažnější patří neurotoxiny a hepatotoxiny. Cyanotoxiny jsou toxičtější než toxiny rostlin a hub, ale méně toxické než toxiny bakteriální (jako jsou třeba botulotoxin či tetanotoxin). Neurotoxiny (chemicky se jedná o alkaloidy) i hepatotoxiny (termostabilní cyklické peptidy) jsou produkovány zejména druhy rodů *Anabaena* a *Microcystis* a jsou nazývány podle původce. Představiteli neurotoxinů jsou anatoxiny a aphanotoxiny (saxitoxiny), hepatotoxinů mikrocystiny a mikroviridiny.

Přítomnost cyanotoxinů v rekreačních nádržích a zejména v pitných vodách může vyvolat poruchy zažívacího traktu, alergické reakce a onemocnění jater. Ohroženi jsou jak lidé, tak teplokrevní obratlovci.

Nové typy kontaminantů

Do odpadních vod a odtud do vod povrchových se dostává celá řada sloučenin, které se pro své výhodné užitné vlastnosti používají v rostoucí míře až v posledních desetiletích. Anglický termín pro tuto skupinu xenobiotik je *emerging compounds*, tedy nově vznikající či vynořující

se. Často jde o látky používané velkou částí populace, takže do odpadních vod se dostávají rozptýleně. Řada z nich je ve vodním prostředí natolik perzistentní, že se dosávají až do moří.

Xenoestrogeny

Estrogeny jsou samičí pohlavní hormony (*oestrus* = říje) steroidního charakteru. V řadě rostlin (např. jeteloviny) se vyskytují fytoestrogeny, které mají účinky podobné těmto hormonům, avšak podstatně slabší. Existují i mykoestrogeny vytvářené některými plísněmi, zejména z rodu *Fusarium*. Do vod se dostávají především xenoestrogeny, což jsou látky antropogenního původu. Patří mezi ně zejména některé ftaláty (viz kap. 3.2.3), nízkochlorované PCB (kap. 3.2.1.1), bisfenol A, alkylfenoly, farmaceutické preparáty používané jako hormonální antikoncepce.

Všechny tyto exogenní (vnější) estrogeny narušují přirozený hormonální estrogení systém a nepříznivě ovlivňují zejména reprodukci a vývoj plodu. Patří tedy do skupiny endokrinních disruptorů (angl. disruptive = ničící, narušující).

Bisfenol A (obrázek 5.5) se používá do termoplastických polymerů. Do potravního řetězce se dostává uvolňováním z obalů, zejména z vnitřních laků konzervářských plechovek. Zčásti hydrolyzuje na fenol a 4-hydroxyisopropylbenzen. Všechny tyto látky se v moči dostávají do odpadních vod.

Obr. 5.5 Struktura bisfenolu A

Alkylfenoly, přesněji 4-alkylfenoly, jsou produkty částečného mikrobiálního odbourávání alkylfenolpolyethoxylátů (APEO) (**obrázek 5.6**).

Obr. 5.6 Struktura alkylfenolpolyethoxylátů a 4-alkylfenolů

R je vesměs rozvětvený řetězec C₈ (oktyl-) či C₉ (nonyl-), n je 1–10

APEO jsou neionogenní povrchově aktivní látky (tenzidy), které se široce používají např. v čisticích prostředcích, při výrobě papíru, latexových barev, pesticidů. Jejich použití se však v současnosti legislativně omezuje. V čistírnách odpadních vod se jejich ethoxylátový řetězec postupně odbourává. Vznikající 4-alkylfenoly se vypouštějí do toků, kde jsou sorbovány v sedimentech. S vysokými biokoncentračními faktory (vesměs v hodnotě stovek) se kumulují v rybách. Limit EU pro 4-nonylfenol je 300 ng.l⁻¹.

Estrogení hormony a jejich metabolity se dostávají do povrchových vod močí žen, zejména těch, které používají hormonální antikoncepci (v ČR přes milion žen), ale také z velkochovů hospodářských zvířat. Látky vnášené antikoncepčními prostředky (zejména ethynylestradiol) patří do obecnější skupiny xenobiotik, pro něž se mezinárodně používá

zkratka **PPCP** (z angl. Pharmaceuticals and Personal Care Products, tedy léčiva a kosmetika). Do této skupiny patří i antibiotika a množství dalších léků, ale také látky návykové. Kosmetické přípravky jsou zatím pokládány za menší riziko. Příkladem látek této skupiny jsou syntetické deriváty pižma.

Existují první poznatky, že současný výskyt více xenoestrogenů ve vodách může působit synergicky. Nejdále je výzkum vlivu estrogenů na ryby. U exponovaných jedinců se zvyšuje tvorba bílkoviny vitellogeninu, ze které vznikají bílkoviny vaječníků. Její nadměrná tvorba vede k metabolickému stresu, poškození jater a ledvin a narušení reprodukčních pochodů. U rostoucích rybích samečků dokonce může vést ke změně pohlaví.

Míra odbourávání xenoestrogenů v čistírnách odpadních vod závisí zejména na složení přitékajících odpadních vod, typu čistírny a technologických parametrech. Odtoky z čistíren jsou hlavním zdrojem estrogenních látek v povrchových vodách. Pro ryby jsou škodlivé koncentrace xenoestrogenů již v řádu jednotek ng.l^{-1} .

Xenoestrogeny jsou postupně mikrobiálně odbourávány i v provzdušněných povrchových vodách. Proto jejich obsah klesá po toku se vzdáleností od čistírny, z níž byly vypuštěny. Pro odbourávání jsou příznivější zvýšené letní teploty. Při nižším průtoku se koncentrace xenoestrogenů přirozeně zvyšují.

Antibiotika

Do povrchových vod se dostávají rovněž rezidua antibiotik a jejich metabolitů. Zvyšují rezistenci patogenních bakterií a naopak potlačují přirozenou mikroflóru vod nezbytnou pro samočisticí pochody.

5.4 Vodárenské úpravy pitné vody

Česká republika patří vzhledem ke své poloze na „střeše Evropy“ k zemím s nízkými zdroji pitné vody. Přitom se spotřeba na obyvatele pohybovala v 80. letech již kolem 300 litrů denně. Poté však poklesla na současných asi 140 litrů po výrazném zvýšení cen *vodného* (poplatek za úpravu vody na pitnou) a *stočného* (poplatek za vyčištění vypouštěných odpadních vod) a tím vyvolaných úsporných opatřeních. Zdroji pitné vody jsou buď vody podzemní, nebo převážně povrchové.

Podzemní vody z kopaných, trubkových či artéských studní vesměs nevyžadují čištění, avšak často nevyhovují především obsahem *dusičnanů* - obsahují nad $50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$, což je nejvyšší přípustná koncentrace. Při vodárenských úpravách takových vod je třeba odstranit dusičnany *denitratací*. To lze provést buď fyzikálně-chemickými postupy, jako je iontová výměna, reverzní osmóza či elektrodialýza, nebo jejich biologickou redukcí. Nejširší uplatnění má iontová výměna, při níž se dusičnany zachycují na silně bazickém anexu spolu se sírany a chloridy, dále biologická denitrifikace a pro malé zdroje i reverzní osmóza, jejíž princip je uveden na **obrázku 5.7**.

Obr. 5.7 Princip odstranění rozpuštěných látek z upravované vody reverzní osmózou [MANAHAN, 1994]

Někdy je třeba odstranit z vody *odvětráním* vháněným vzduchem *radon* Rn-222, jehož aktivita je limitována na 20 Bq/l. *Dezinfekce* se v některých případech provádí chlorovým vápnem, chloraminem, popř. preparátem Sagen, u kterého se uplatňuje oligodynamický účinek málo rozpustného stříbra s prodlouženou dobou působení. Ochranné pásmo studny vůči zdrojům znečištění je minimálně 30 metrů.

Povrchové vodní zdroje jsou chráněny dvěma pásmy hygienické ochrany, které v ČR zahrnují kolem 10 % zemědělské půdy. V těchto pásmech platí zákaz veškeré znečišťující činnosti, ve II. (vnějším) pásmu je povoleno šetrné zemědělské obhospodařování.

Schéma **úpravy vody** je uvedeno na **obrázku 5.8**.

Česle slouží jako filtr k zachycení hrubých nečistot při odběru vody z nádrže či toku. Jsou to šikmo ponořené ocelové pruty. V usazovacích nádržích se tok vody zpomalí na asi $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, takže sedimentuje písek a hrubší kal - celkově asi 75 % pevných nečistot. V pískových filtrech se zachytí i částice velikosti $1 \mu\text{m}$. Na povrchu biologických filtrů se vytvoří vrstva aerobních mikrobů, která zachytí a metabolizuje organické látky z vody.

Jak již bylo uvedeno v kap. 5.3, vodárenské úpravy ztěžuje vysoký výskyt řas a sinic v eutrofizovaných vodách.

- 1 – česle (odebírá-li se voda z nějakého toku),
- 2 – sedimentační nádrž,
- 3 – dávkovač koagulantů,
- 4 – zásobník koagulantů,
- 5 – rozpouštění koagulantů,
- 6 – dávkování koagulantů do surové vody,
- 7 – reakční nádrž, v níž se vytváří vločkový mrak,
- 8 – dosazovací nádrže,
- 9 – úprava nepříznivých vlastností vody (zápach, zbarvení atd.),
- 10 – dezinfekce vody,
- 11 – vodojem,
- 12 – vodovod

Obr. 5.8 Schéma úpravny vody [ŠVEC, 1982]

Chemické úpravy

Jako *číření* se označuje přidávání koagulantů (flokulantů) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3), které vytvoří slizovité vločky $\text{Al}(\text{OH})_3$ či $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tzv. vločkový mrak. Na ty se adsorbují zbývající nejmenší částice, které prošly fyzikálním čistěním a strhnou se do nich i koloidy. Jako flokulantu se rovněž používá polyakrylamidu. Přípustný obsah akrylamidu $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, který je posuzován jako nervový jed, příp. i jako karcinogen, je v pitné vodě limitován na $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vločky se usadí a zachytí se na pískových filtrech. V moderních úpravárnách se instalují i membránové filtry pro mikrofiltraci a zařízení na principu reverzní osmózy se schopností zachytit i částice menší než 2 nm.

Filtraci přes aktivní uhlí se zachytí látky zhoršující chuť a způsobující zápach - např. fenoly a halogenované sloučeniny. *Provzdušněním* se při vysokých obsazích železa a manganu vytvářejí jejich hydratované oxidy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Mn}(\text{OH})_4$. Zároveň se sníží i obsah nežádoucího oxidu uhličitého (srovnej kap. 5.1.1). Někdy je třeba použít i částečnou alkalizaci, kterou se CO_2 převede na HCO_3^- . *Fluoridace* pitné vody pro zlepšení pevnosti zubní skloviny ztratila na významu vzhledem ke zvýšenému výskytu fluoru v potravinách rostlinného původu, kam se dostává jako součást fosforečných hnojiv.

Účelem *dezinfekce* je potlačit patogenní mikroorganismy až do doby spotřeby vody. Základními dezinfekčními látkami jsou chlor, oxid chloričitý a ozón.

- při dezinfekci **chlorem** Cl_2 dochází k jeho rychlé hydrolyze s rovnovážnou konstantou $4,5 \cdot 10^{-4}$:



Kyselina chlorná je slabá kyselina, která disociuje s disociační konstantou $2,7 \cdot 10^{-8}$:



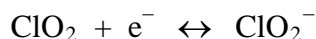
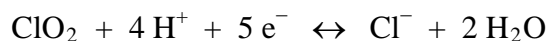
Při obvyklých dávkách chloru do 1 mg.l^{-1} je obsah Cl_2 ve vodě minimální. Pro snadnější manipulaci se místo plynného chloru mohou aplikovat chlornany (hypochlority), zejména $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, který je účinnou složkou chlorového vápna.

Za přítomnosti amoniaku ve vodě dochází k jeho oxidaci kyselinou chlornou a vytvářejí se chloraminy: postupně monochloramin NH_2Cl , dichloramin NHCl_2 a trichloramin NCl_3 .

Jako *volný aktivní chlor* se označují Cl_2 , ClO^- a ClO_2 , zatímco chloraminy jako *aktivní chlor vázaný*. Dezinfekčně účinné jsou HOCl a ClO^- . Chloraminy jsou méně účinné, avšak v rozvodné síti jsou stabilnější. Protože ve vyšších koncentracích aktivní chlor nepříznivě ovlivňuje pach a chuť vody, je povoleno rozpětí koncentrací u spotřebitele $0,05\text{--}0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ aktivního chloru.

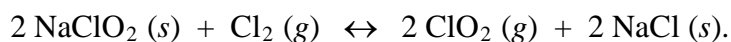
Vůči dezinfekci vody chlorem se objevují námitky, že není dostatečně účinná proti některým mikroorganismům a oxidací zejména huminových látek vznikají vedlejší zdravotně škodlivé halogenované produkty - chloroform a další trihalogenmethany (viz kap. 3.2.1.1), ale také kyseliny halogenoctové (zejména mono- až trichloroctová), deriváty acetonu a dalších látek.

- **oxid chloričitý** ClO_2 má vůči chloru výhodu, že nevytváří trihalogenmethany. V kyselé vodě probíhají následující reakce:



V neutrálním prostředí zůstává ClO_2 ve vodě až do doby, kdy se dostane do styku s redukující látkou, kterou zoxiduje. Oxid chloričitý neoxiduje a nechloruje amonné ionty a další dusíkaté látky.

Jedná se však o plyn, který prudce reaguje s organickými látkami a na vzduchu je výbušný. Proto se vyvíjí až na místě spotřeby reakcí plynného chloru s pevným chloritanem sodným:



Existují určité zdravotní obavy ze zbytků nezreagovaného chloritanu.

- předností **ozónizace** vody je účinnější ničení virů než chlorací. Ozón je však ve vodě méně rozpustný, což jeho dezinfekční účinnost omezuje. Zájem o něj vzrostl v souvislosti s poznáním rizik trihalogenmethanů v chlorované vodě. Ozón se získává z vysušeného komprimovaného vzduchu při velmi vysokém napětí a poté se vhání do vody, s níž je ve styku 10–15 minut. Ve vodě se samovolně rozkládá na plynný kyslík, takže ve vodovodní síti je třeba zajistit dodatečnou dezinfekci dávkováním menších množství chloru. Ozónizace je však investičně i provozně značně nákladná.

- **ultrafialové záření** má silné baktericidní účinky, aniž by zasahovalo do chemického složení vody. Nedokáže však zabránit druhotné kontaminaci vody v rozvodné síti, takže se musí kombinovat s nízkou dávkou chloru. Tento postup dezinfekce je vhodný zejména pro menší úpravný.

Vznik vedlejších produktů dezinfekce vod, omezená účinnost vůči rezistentním bakteriím, ale zejména vůči virům a prvokům spolu s případy sekundární infekce vniknutím znečištěné vody do rozvodné sítě vedly tzv. **multibariérovému přístupu k hygienickému zabezpečení pitné vody**. Spočívá v důsledné ochraně zdroje surové vody, výběru takové technologie úpravy vody, která je v daných podmínkách nezbytná, v ochraně vody před sekundární kontaminací během distribuce ke spotřebiteli (udržování stálého přetlaku) a prevenci přílišného zdržení vody ve vodovodu u spotřebitele (KOŽÍŠEK, 2008). V rozvodné síti se totiž na vnitřních stěnách vytvářejí biofilmy mikroorganismů, což vyvolává potřebu zvýšit dávky dezinfekčních prostředků. Navíc se urychluje koroze potrubí (RULÍK, 2006).

Důsledné uplatňování systému ochrany vod od ochranných pásem zdrojů po spotřebitele umožnilo již i v řadě evropských velkoměst dodávat pitnou vodu bez její dezinfekce.

Hodnocení jakosti pitné vody

V ČR se hodnotí množství ukazatelů ve dvou skupinách: mikrobiologické a biologické (10 ukazatelů) a fyzikální, chemické a organoleptické (62 ukazatelů). Některé ukazatele jsou uvedeny v **tabulce 5.11**. Radiologickou nezávadnost pitné vody určuje Vyhláška č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně.

U pitných vod jsou hodnoty mezní, tzn., že po překročení některé z nich nelze vodu označit za pitnou.

Tab. 5.11 Některé ukazatele jakosti pro pitné a povrchové vody v ČR (Pro pitnou vodu Vyhláška MZd č. 252/2004 Sb.)

Ukazatel	Rozměr	Pitné vody	Vodárenské toky	Povrchové vody
pH		6,5–9,5	6,0–8,5	5,0–9,0
CHSK(Mn)	mg.l ⁻¹	3,0	8	20
Kadmium	μg.l ⁻¹	5,0	10	300
Rtuť	μg.l ⁻¹	1,0	0,10	5
Olovo	μg.l ⁻¹	10	50	500
Mangan	μg.l ⁻¹	50		
Železo	μg.l ⁻¹	200		
Amonné ionty	mg.l ⁻¹	0,50	0,50	3,0
Dusičnany	mg.l ⁻¹	50	15	50
Dusitany	mg.l ⁻¹	0,50		
Chloridy	mg.l ⁻¹	100	200	400
Sírany	mg.l ⁻¹	250	200	300
PCB	ng.l ⁻¹	50		
PAU	μg.l ⁻¹	0,10		
Akrylamid	μg.l ⁻¹	0,10		
Trihalogen- methany	μg.l ⁻¹	100		
Microcystin-LR	μg.l ⁻¹	1,0		
Chlor volný	mg.l ⁻¹	0,30		
coli-index	počet.l ⁻¹	0	80000	600000

Pozn.: coli-index vyjadřuje počet jedinců střevní bakterie *Escherichia coli* v litru vody.

5.5 Čistění odpadních vod

Odpadní vody (angl. sewage či wastewater) jsou použité vody z bytů, výrobních objektů, provozoven služeb atp., jejichž složení a teplota se použitím změnily. Patří mezi ně i vody, které mohou ohrozit jakost vod povrchových či podzemních. Běžné jsou splaškové vody z lidských sídel (komunální, angl. municipal wastewater). Pro ty byl odvozen již uvedený populační ekvivalent 60 g BSK₅ na osobu a den. Obvykle jsou spolu se splaškovými vodami do kanalizace svedeny i průmyslové odpadní vody a vody dešťové. Tato směs se označuje jako surová odpadní voda.

Čisticí zařízení napodobují samočisticí schopnost povrchových vod, kterou jsou organické látky mikrobiálně rozloženy - mineralizovány, jak bylo popsáno zejména v kap. 5.3 a 5.1.2. Podrobné informace o biologickém čištění odpadních vod je možné získat např. z monografie DOHÁNYOSE ET AL. (2007). Zařazují se pro co možná nejúčinnější odstranění znečišťujících organických látek před vypuštěním odpadních vod do recipientů (= příjemců, tj. toků či nádrží), příp. kanalizace. Mezi jednoduchá zařízení patří zejména:

- **žumpa** je nepropustná jímka bez odtoku, v níž probíhá částečná mineralizace,
- **biologický septik** je nepropustná jímka dělená stěnami obvykle na tři komory s přepadem vody. V první sedimentují nejtěžší částice, ve druhé lehčí a ze třetí odtéká jen tekutá složka. Průchod trvá několik dnů, během nichž BSK₅ klesne asi na čtvrtinu původní hodnoty. Tekutá složka se buď vypouští do recipientu, nebo se nechává vsakovat do půdy (trativody),
- **oxidační příkopy** jsou elipsovitého tvaru, hluboké asi 1,5 m a se šikmými stěnami. Pevné nečistoty se zachytí na česlích a v lapači písku. Aerační buben zajišťuje provzdušnění a pomalý průtok příkopem. Během několika dnů BSK₅ klesne až na desetinu vstupní hodnoty,
- **půdní filtry** lze vybudovat na pórovité půdě s hloubkou podzemní vody min. dva metry. Hrázkami se vytvoří políčka a v hloubce 1–1,5 m se položí drenáž. Mechanicky předčištěná voda se napouští na jednotlivá políčka, na nichž se po asi dvou týdnech vytvoří tzv. biologická blána, což jsou aerobní mikroorganismy s detritovým potravním řetězcem a velkou kapacitou mineralizovat organické látky. Půdní filtry však zabírají značné plochy,
- **biologické rybníky** jsou mělké nádrže, v nichž se voda často mechanicky provzdušňuje. Rybník se každoročně vypouští a sediment se odstraňuje. BSK₅ klesá až na desetinu vstupní hodnoty,
- **kořenové čistírny** (angl. constructed wetlands) jsou vlastně umělé mokřady s horizontálním podpovrchovým průtokem čistěných vod, konstrukčně podobné půdním filtrům. Zakořeněné mokřadní rostliny (rákos obecný, chrastice rákosovitá, zblochan vodní) si odebírají živiny pro tvorbu vlastní biomasy z mechanicky předčištěné vody. Biomasa se v určitých intervalech sklízí - nejčastěji na jaře, protože přes zimu slouží jako izolační vrstva proti zamrznutí. Těžké kovy se ukládají v sedimentech. Kořenové čistírny mají vysokou účinnost při odstraňování organických a nerozpuštěných látek a pro snížení mikrobiálního znečištění. Jsou určeny především pro splaškové vody z malých obcí. (Další informace: VYMAZAL, 2009),
- **malé biologické čistírny** mají různou konstrukci. Principem odpovídají prvním dvěma stupňům čištění popsaným dále pro čistírny komunálních odpadních vod.

Rozhodující podíl znečištění však odstraňují **čistírny odpadních vod (ČOV, angl. sewage plant)**. Jejich technologie je závislá na velikosti a době vzniku, avšak základní principy činnosti jsou obecné. Schéma ČOV je uvedeno na **obrázku 5.9**.

Obr. 5.9 Schéma čistírny odpadních vod [HARTMAN ET AL., 2003]

ČOV mají dvě, moderní tři části:

- mechanickou (1. stupeň čištění, angl. primary waste treatment),
- biologickou (2. stupeň čištění, angl. secondary waste treatment) včetně kalového hospodářství,
- odstraňování nutrientů (fosforu a dusíku) před vypuštěním vyčištěné vody do recipientu – též 3. stupeň čištění (angl. advanced waste treatment).

Mechanická část odstraňuje z vody hrubé a suspendované nečistoty:

- hrubé nečistoty se zachytí na *česlích*,
- *lapáky písku* jsou nádrže, v nichž se průtok zpomalí na $0,2\text{--}0,3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, takže sedimentují větší částice,
- *lapače tuků a olejů* fungují na principu flotace. Provzdušněním vody ode dna se tuky z emulze strhnou na hladinu, odkud se stahují a vesměs spalují,
- *usazovací (sedimentační) nádrže* jsou konstrukčně většinou podobné lapákům písku, ale voda jimi teče tak pomalu ($0,01\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), že se usadí i velmi malé částice pod $0,01\text{ mm}$.

Z lapáků písku a usazovacích nádrží se vyváží písek, který se vesměs skládá. Mechanická část ČOV odstraní 40–70 % pevných a emulgovaných látek a BSK₅ klesne o 35 až 45 %. Nejjemnější suspendované látky a látky rozpuštěné však projdou a jsou zachycovány v biologické části čistírny.

Biologická část ČOV vytváří podmínky pro účinné pomnožení a činnost aerobních bakterií a prvoků mineralizujících organické látky na oxid uhličitý, dusičnany, fosforečnany, sírany a vodu. K tomu slouží několik zařízení:

- ve starších čistírnách se využívají *biologické filtry*, což jsou válcovité stavby naplněné porézním materiálem. Děrovanou trubkou se na povrch rozstříkuje čištěná voda, spodem se vhání vzduch. Na povrchu se pomnoží nepatogenní aerobní mikroorganismy, které z vody odstraní 80–90 % BSK₅ během průchodu filtrem. Filtry se musí pravidelně regenerovat, jinak převládnu anaerobní pochody s hnitím. Účinnost filtrů značně klesá při nízké teplotě v zimě,
- rozšířenější je *aktivace* odpadních vod v *aktivačních nádržích*. K vodě se přidá jako inokulant (očkovací či startovací kultura) *aktivovaný kal* z dosazovacích nádrží. Jeho podstatou jsou opět aerobní mikroorganismy. Vznikají slizovité vločky obsahující masu aktivních mikroorganismů, které během několika hodin mineralizují podstatnou část organických látek. Aktivovaný kal se pak nechá usadit v dosazovacích nádržích,
- poté navazuje **kalové hospodářství**, jehož schéma je uvedeno na **obrázku 5.10**.

Obr. 5.10 Schéma kalového hospodářství [HARTMAN ET AL., 2003]

Usazený vločkovitý kal obsahuje 97–98 % hm. vody, z organických látek zejména bílkoviny a sacharidy jako složky mikrobiální hmoty. Tu tvoří převážně bakterie, v menší míře i plísně a kvasinky. Kal představuje jen 1–2 % z objemu čistěných vod, ale je v něm zachyceno 50–80 % původního znečištění.

Kal se musí **stabilizovat** (také se používá termín hygienizovat). Jedná se o takovou úpravu, která zajistí hygienickou a ekologickou přijatelnost z hlediska zamýšleného využití či likvidace kalu. V upravených čistírenských kalech se sleduje výskyt a četnost indikátorových bakterií, které jsou patogenní či příležitostně patogenní: termofilní *Escherichia coli*, enterokoky a salmonely.

Nejběžnějším postupem stabilizace je methanizace (vyhánění, digesce). Ve *vyháněvacích nádržích* za anaerobních podmínek a při teplotě mezi 30 až 55 °C (mesofilní až termofilní pochody) nejdříve fermentují sacharidy a bílkoviny na těkavé mastné kyseliny a CO₂ (fáze kyselého kvašení), přičemž pH kalu klesne na hodnoty kolem 5,0. Po několika dnech jiné skupiny mikroorganismů (viz kap. 5.1.2) vytvoří z kyselin methan (fáze methanového kvašení), který je rozhodující složkou tzv. *kalového plynu* (bioplynu). Ten obsahuje kolem 65 % obj. methanu, 30 % oxidu uhličitého a malá množství vodíku, dusíku a sulfanu. Využívá se jako palivo, v malých čistírnách se však spaluje bez využití energie. Na bioplyn se rozloží jen asi třetina organických látek obsažených v surovém kalu.

Vyhnitý čistírenský kal (angl. sewage sludge) po vylisování, odstředění či vysušení na kalových polích na alespoň 20 % hm. sušiny je již pevný. Používá se buď jako hnojivo (podíl stagňuje, ale dlouhodobým cílem EU je takto využívat 75 % kalů, a to jak kompostováním, tak přímou aplikací na půdu), nebo se skládkuje (klesá), či spaluje (narůstá, zejména se spaluje v nevelkém podílu spolu s uhlím v elektrárnách a teplárnách). Využitelnost pro hnojení je problematická: obsahuje sice hodně živin a organické hmoty, ale bývá kontaminován těžkými kovy i řadou organických látek. Využití kalů pro hnojení upravuje Vyhláška MŽP č. 382/2001 Sb. Údaje o limitních hodnotách rizikových prvků a látek jsou uvedeny v **tabulce 5.12**.

Tab. 5.12 Limitní obsahy (mg.kg⁻¹ sušiny) rizikových prvků a látek v čistírenských kalech pro hnojení podle Vyhlášky MŽP č. 382/2001 Sb.

As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PCB	AOX
30	5	200	500	4	100	200	2500	500	0,6

AOX ... adsorbovatelné organické halogeny

Úspěšný vývoj anaerobních reaktorů otevřel cestu pro **anaerobní postupy čištění odpadních vod**. Tyto metody jsou účelné pro odpadní vody s vysokým obsahem biochemicky odbouratelných organických látek, zejména z potravinářského průmyslu. Zatímco při dosavadních aerobních postupech přecházelo z energie organických látek přiváděných do ČOV asi 60 % do nově syntetizované biomasy a kolem 40 % se uvolňovalo jako teplo, při anaerobních postupech je až 90 % energie v bioplynu a jen 3–5 % se ztrácí jako reakční teplo. Výhodou anaerobního čištění je příznivá bilance energie (nepotřebuje ani dmychadla pro provzdušňování) a menší množství vznikajících kalů, nevýhodou pomalost a zvýšená citlivost vůči nepříznivým podmínkám. Perspektivní je zřejmě kombinace obou typů procesů.

Třetím stupněm čištění, který se v našich ČOV dynamicky rozvíjel v minulých letech, je **biologické odstraňování nutrientů**. Takto se v odpadních vodách označují anorganické sloučeniny dusíku a fosforu. Jejich zvýšený obsah ve vypouštěných odpadních vodách může vést k několika problémům v recipientech, tj. především vodních tocích:

- k toxicitě amoniaku, především jeho nedisociované formy NH_3 , pro vodní organismy, zejména ryby,
- zhoršení upravitelnosti vody na pitnou,
- eutrofizaci.

Zatímco v odpadních vodách přitékajících do čistírny je dusík v redukováných formách (amoniakální a organické), během biologického čištění došlo k oxidaci na **nitráty** (nitrifikaci). Ty se musí před vypuštěním vod do recipientu bakteriálně *denitrifikovat* za anoxických podmínek (viz kap. 5.1.2 a 5.2.2) až na plynný dusík. Např. pro glukosu, která je jedním z donorů elektronů pro dva stupně redukce - NO_3^- na NO_2^- a NO_2^- na N_2 - je sumární reakce následující:



Část **fosforu** z odpadních vod se stane součástí nově syntetizované biomasy a přechází do čistírenských kalů (ty obsahují kolem 2 % hm. fosforu v sušině). V aktivovaném kalu jsou však zastoupeny i bakterie schopné akumulovat do svých buněk zvýšená množství fosforu (tzv. poly-P bakterie, převážně z rodu *Acinetobacter*). Pokud se podpoří jejich zastoupení, lze z vody odstranit podstatná množství fosforu a kal pak obsahuje až 10 % fosforu v sušině. Nejúčinněji podporuje jejich rozvoj střídání anaerobního a aerobního prostředí.

Dalšími technologiemi pro odstranění fosforečnanů jsou postupy chemické, při nichž jsou převáděny na nerozpustné formy - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ či FePO_4 .

Dezinfikovat se před vypuštěním musejí vody z infekčních oddělení zdravotnických a veterinárních zařízení, sanitních jatek a koželužen. Obvykle se používá plynného chloru.

Hodnoty základních ukazatelů odpadních vod vypouštěných z čistíren a účinnost jejich snižování během čištění, dosažitelné za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek, jsou uvedeny v **tabulce 5.13**. Z údajů je zřejmé, že účinnost čištění roste se zvyšující se velikostí ČOV. Nejmenší čistírny mají velmi nevyrovnaný přítok (např. společnou kanalizaci odpadních a dešťových vod) a vesměs nemají stálou kvalifikovanou obsluhu.

Tab. 5.13 Dosažitelné hodnoty základních ukazatelů odpadních vod vypouštěných z čistíren a účinnost snižování obsahu sledovaných látek (podle nařízení vlády č. 229/2007 Sb.).

Kategorie ČOV (ekviv. obyvatel)	CHSK _{Cr}			BSK ₅			N _{celk.}			P _{celk.}		
	příp. (mg/l)	max. (mg/l)	účin. (%)	příp. (mg/l)	max. (mg/l)	účin. (%)	prům. (mg/l)	max. (mg/l)	účin. (%)	prům. (mg/l)	max. (mg/l)	účin. (%)
<500	110	170	75	30	50	85	-	-	-	-	-	-
501–2000	75	140	75	22	30	85	-	-	-	-	-	-
2001–10000	70	120	80	18	25	90	-	-	-	2	5	75
10001–100000	60	100	80	14	20	90	12	25	75	1,5	3	80
>100000	55	90	85	10	15	95	10	16	75	0,7	2	85

Hodnota: příp. ... přípustná, max. ... maximální, prům. ... průměrná; účin. ... účinnost čisticího procesu.

Je-li překročena hodnota “max.”, je stav posuzován jako havárie čistírny.

Rozsáhlá výstavba a modernizace čistíren odpadních vod v ČR zejména v 90. letech dokázala velmi podstatně snížit standardní znečištění. Nyní se čistí kolem 95 % objemu odpadních vod ve více než dvou tisících ČOV. V roce 2007 ve srovnání s rokem 1990 pokleslo celkové vypouštěné znečištění BSK₅, CHSK_{Cr} a nerozpuštěných látek o přibližně 90 %. Naproti tomu obsah rozpustných anorganických solí ve vypouštěných vodách poklesl jen o 15 %. ČR přijala vůči EU povinnost zajistit do konce roku 2010 čištění odpadních vod ve všech obcích o velikosti nad 2000 ekvivalentních obyvatel. V současnosti se stávají problémem vyžadujícím řešení tzv. nové kontaminanty, charakterizované v kap. 5.3.

Literatura k dalšímu studiu

Legislativa, informace na internetu:

Vyhláška MŽP č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

Nařízení vlády č. 71/2003 Sb. o stanovení povrchových vod vhodných pro život a reprodukci původních druhů ryb a dalších vodních živočichů a o zjišťování a hodnocení stavu jakosti těchto vod.

Vyhláška MZd č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Nařízení vlády č. 209/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

Hydrologický informační systém Výzkumného ústavu vodohospodářského T.G. Masaryka v Praze: <http://heis.vuv.cz>

Monografie, skripta:

DOHÁNYOS, M., KOLLER, J., STRNADOVÁ, N.: *Čištění odpadních vod*. Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2. vyd. 2007, 177 s. (ISBN 978-80-7080-619-7).

HORÁKOVÁ, M. a kol.: *Analytika vody*. Praha, Vydavatelství VŠCHT, dotisk 2007, 335 s. (ISBN 978-80-7080-520-6).

PITTER, P.: *Hydrochemie*. Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2009, 568 s. (ISBN 978-80-7080-701-9).

Články v časopisech:

Odborný měsíčník *Vodní hospodářství* s tematickými přílohami.

Číslo 11 časopisu Vesmír, 87, 2008 věnované problematice vody v ČR.

BELGIORNO, V. et al.: Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, 215 (1-3), 2007: 166-176.

BLÁHA, L., MARŠÁLEK, B.: Toxiny sinic a jejich účinky na vodní ekosystémy. *Vodní hospodářství*, 59 (2), 2009: 50-54.

- FUKSA, J.K., SVOBODA J.: Znečištění řek klesá – ale je tu stále. *VTEI* č. 1/2007, s. 15-16, příloha *Vodního hospodářství*, 57 (2), 2007.
- GAJDOŠ, L. et al.: Aplikácia oxidu chloričitého ako dezinfekčného činidla na úpravu vody. *Chemické listy*, 101 (6), 2007: 480-485.
- HARTMAN, M. et al.: Tepelné zpracování čistírenských kalů. *Chemické listy*, 97 (10), 2003: 976-982.
- JANKOVSKÁ, M., HAMMER, V., PAŠEK, L.: Problematika kontaminace vod organochlorovými pesticidy. *Vodní hospodářství*, 55 (3), 2005: 51-55.
- JUNGWIRTH, P.: Voda, samá voda. *Chemické listy*, 102 (4), 2008: 227-231.
- KOŽÍŠEK, F. et al.: Olovo a pitná voda: situace v České republice. *Vodní hospodářství*, 58 (1), 2008: 1-4.
- KOŽÍŠEK, F.: Proměna pojmu “hygienické zabezpečení pitné vody” během posledních 100 let. *Vodní hospodářství*, 58 (6), 2008: 194-198.
- KUJALOVÁ, H., SÝKORA, V., PITTER, P.: Látky s estrogením účinkem ve vodách. *Chemické listy*, 101 (9), 2007: 706-712.
- MICHALOVÁ, M.: Složení kalů z komunálních ČOV z hlediska jejich potenciální nebezpečnosti. *Vodní hospodářství*, 59 (11), 2009: 399-402.
- PRETEL, J.: Klimatická změna a její vliv na vodní režim. *Vodní hospodářství*, 56 (7), 2006: 227-230.
- RULÍK, M.: Biofilmy v distribučních systémech pitné vody. *Vodní hospodářství*, 56 (6), 2006: 215-219.
- VYMAZAL, J.: Kořenové čistírny odpadních vod: dvacet let zkušeností v České republice. *Vodní hospodářství*, 59 (4), 2009: 113-118.

6. PEDOSFÉRA

Pedosféra je svrchní, jen několik desítek metrů silná vrstva litosféry, tvořená silikátovým pláštěm o specifické hmotnosti $2,6\text{--}2,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, který dosahuje hloubky zhruba 60 km. Tento plášť se označuje často SIAL. Pod ním je isostatická plastická plocha asi do hloubky 120 km, v níž stoupá teplota na $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vzrůstá tlak až na 28 000 atmosfér.

V pedosféře se stýkají a prolínají vlivy všech čtyř ostatních geosfér, čili obalů Země, atmosféry, hydrosféry, litosféry a biosféry (tj. sféry, která je tvořena živými organismy). Biosféra prolíná do atmosféry do výšky několika km (troposféra) nad povrch zemský, oživuje celou hydrosféru a proniká do hloubky 1–2 km pod povrch litosféry. Naprostá většina organismů je soustředěna na souši jen v tenké povrchové vrstvě litosféry o tloušťce jen několika metrů.

6.1 Základní pojmy

Základem, na kterém půda vzniká, je nejsvrchnější vrstva litosféry, *mateční hornina*. Zvětrávacími pochody, které jsou mechanické čili fyzikální (teplota, eroze, přemísťování vodou, ledem, větrem), chemické (rozpuštění, hydrolýza, hydratace, oxidace a redukce, karbonatizace) a biologické (činnost půdního edafonu a kořenových systémů rostlin), vzniká z mateční horniny *půdotvorný substrát*. Z půdotvorného substrátu se v dlouhodobém půdotvorném procesu vlivem půdotvorných faktorů vytváří *půda*. Základními půdotvornými faktory jsou klima (teplota, srážky, nadmořská výška), voda, chemický a fyzikální charakter mateční horniny, biologický faktor (organismy) a antropogenní faktor (vliv člověka). Vedoucí roli hraje biologický faktor.

6.1.1 Charakteristika a definice půdy

Půda je heterogenní, polydisperzní třífázový, biologicky oživený, dynamický systém s vlastní autotransformační a transportní činností.

Půda obsahuje pevnou fázi (minerální a organickou složku), kapalnou fázi (půdní roztok) a plynnou fázi (půdní vzduch). Obsahuje částice různé velikosti i různého chemického složení. Minerální částice jsou tvořeny primárními minerály, ale i druhotnými (přeměněnými) minerály, např. jílovými. Organické částice půdy mohou být z primární organické hmoty, rozložené i nerozložené. Mohou však projít nejen procesy rozkladnými, ale i syntézními a vzniknou tak organické částice humusové, které lze rozdělit na huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy (resp. jejich soli a adsorbční komplexy s minerální koloidní půdní frakcí).

Transformační procesy půdní primární organické hmoty se zásadně liší energeticky: *mineralizační proces* (oxidační) je exotermický, produkuje CO_2 , H_2O a uvolňuje minerální živiny z organické hmoty. *Humifikační proces* je naopak endotermický, produktem je humus a syntézy jsou doprovázeny polymeračními a polykondenzačními reakcemi. Proto humusové látky mají vysokou molekulovou hmotnost.

V běžné zemědělské praxi a bohužel i v pedologii se nedodrží důsledné dělení organické půdní frakce na organickou hmotu primární a humus. Obyčejně se všemu organickému v půdě říká nesprávně „humus“, nebo v lepším případě se mluví o „humusu trvalém“, o „humusu živném“, nebo o tzv. meziproduktech rozkladu a syntézy. Primární organická hmota půdní a

humus se však zcela diametrálně liší: primární organická hmota, rozložená či nerozložená, má sice sorpční kapacitu, ale jen nepatrnou iontovýměnnou kapacitu. Dalším znakem je schopnost mineralizace. Slouží proto jako zdroj energie pro půdní heterotrofní mikroorganismy. Humus naopak v přirozených půdních podmínkách mineralizuje neobyčejně pomalu (poločas mineralizace fulvokyselin je průměrně 40 let, huminových kyselin 5–6 tisíc let) a naopak iontovýměnná kapacita je pro humusové částice charakteristická.

Specifickou vlastností a charakteristickým znakem půdy je její **úrodnost**, tj. schopnost zajistit život vyšších zelených rostlin, schopných zužitkovat energii slunečního záření.

Ztratí-li půda svoji úrodnost nebo je zničena některá z jejích složek, není už půdou, ale jen zeminou (např. sterilizovaná půda).

Půdy se hodnotí podle **zrnitosti** a dělí se podle **druhu půdy** na půdy lehké (písčité), střední (hlinité) a těžké (jílovité) a podle stratigrafie a morfologických znaků na genetické **půdní typy**. Transformačními a translokačními pochody se původní půdotvorný substrát rozčlení v heterogenní, často ostře ohraničené vrstvy v půdním profilu, označované jako **genetické horizonty**. Soubor těchto horizontů, tj. jejich počet a posloupnost, tvoří **stratigrafii** půdního profilu. **Morfologickými znaky** u půd jsou barva, struktura, konzistence, pórovitost, prokořenění, biologické oživení, vlhkost, charakter humusu atd.

Klasifikační systémy půd mají jako základní taxonomickou jednotku půdní typ. V ČR platí starší geneticko-agronomická klasifikace vypracovaná pod vedením prof. Němečka (pražská ČZU) v letech 1967–1971 a od roku 1987 novější Morfogenetický klasifikační systém půd (MKSP).

6.1.2 Úrodnost půdy, konzervativní a dynamické prvky půdní úrodnosti

Úrodnost půdy se rozlišuje jako **úrodnost potenciální** (přírodní), která je určena přírodními podmínkami, za kterých se půda vytvořila a jejím genetickým vývojem, a jako **úrodnost efektivní** (skutečná) jako výsledek dlouhodobého lidského snažení, jehož cílem je vytvoření kulturní půdy s vysokou produkční schopností (hnojením, agrotechnikou, střídáním plodin atd.) Prvním zákonem o půdní úrodnosti byl **zákon minima** Justuse von Liebiga z r. 1855, který zněl: „Výše výnosu závisí na té živině, která je pro vývoj rostliny nepostradatelná a je v půdě přítomna v relativně nejmenším množství“ (tj. vzhledem k potřebě). Německý agrochemik E. A. Mitscherlich neomezoval platnost zákona jen na živiny, ale rozšířil ji i na ostatní růstové faktory. Boyle v r. 1953 striktnost zákona minima opravil a připustil určitý, i když menší vliv stupňované dávky faktorů, které nejsou právě v minimu.

Úrodnost půdy má své **konzervativní prvky**, které lze jen velmi obtížně nahradit či měnit. Je to např. složení půdotvorného substrátu, nadmořská výška, průměrná teplota a množství srážek atd. Jiný charakter mají dynamické prvky půdní úrodnosti, které lze relativně snadno měnit a zlepšit. Patří sem iontovýměnná kapacita půdy, půdní acidita, pufrovitost půdy, obsah labilní frakce primární půdní organické hmoty, rovnováha vody a vzduchu v půdě, struktura půdy, pórovitost, objemová hmotnost redukováná, vlhkost půdy a řada dalších.

6.1.3 Půdní fond a ochrana půdy

Pojem **půdní fond** není totožný s pojmem půda. Je to veškerá půda na území určité organizační jednotky (obce, okresu, kraje, státu).

Půdní fond je základním přírodním bohatstvím, prakticky neobnovitelným. Má funkci produkční (produkce fytohmoty) a funkci ekologickou, tj. akumulaci, filtrační, pufraci, transformační. Je bariérou proti přímému styku případně kontaminované atmosféry se zásobami podzemních vod. Je tedy základním článkem celého ekosystému. Existuje pochopitelný civilizační tlak část půdního fondu z produkční a ekologické funkce vyřadit a tuto část využít k výstavbě obytných a průmyslových objektů, dopravních zařízení, těžbě surovin a deponování těžebních i jiných odpadů. Budoucí život příštích generací závisí významně na způsobu, jak současná generace dokáže půdní fond ochránit pro jeho původní, produkční a ekologické (čili mimoprodukční) funkce.

Půdní fond se zpravidla dělí na zemědělský půdní fond (ZPF) a nezemědělský půdní fond. Do ZPF patří orná půda, louky, pastviny, chmelnice, vinice, zahrady a sady, ale i pozemky dočasně odňaté zemědělské výrobě a pozemky, které bezprostředně zemědělství neslouží, ale jsou pro něj nepostradatelné (polní cesty, hráze, závlahové nádrže, odvodňovací příkopy, protierozní meze atd.).

Půdní fond světa uvádí **tabulka 6.1**, půdní fond ČR **tabulka 6.2** a zemědělský půdní fond **tabulka 6.3**. Jsou zde uvedeny údaje k 1. 1. 1994, tedy do doby, kdy rozdělení půdního fondu v ČR bylo relativně stabilní. V současnosti rozdělení zemědělského půdního fondu je dosti závislé na podmínkách tržního hospodářství, dochází k snížení ploch orné půdy, chmelnic, sadů, přibývá luk a ploch, uváděných do klidu jako půda neobhospodařovaná.

Tab. 6.1 Přibližné rozdělení půdního fondu světa (plocha 14, 8 mld ha)

Skupina	Výměra [miliardy ha]	% celkové plochy
Orná půda	1,48	10
Pastviny	2,96	20
Mělké půdy	1,48	10
Hory	2,96	20
Polární oblasti	2,96	20
Pustiny	2,96	20

Tab. 6.2 Půdní fond ČR (celková výměra 7 886 433 ha) v letech 1994 a 2007

Druh pozemků	1994		2007	
	[tisíc ha]	% celkové plochy	[tisíc ha]	% celkové plochy
Celkem	7 886,4	100,0	7 887	100,0
Zemědělská půda	4 282	54,3	4 249	53,9
Lesní pozemky	2 629	33,3	2 651	33,6
Vodní plochy	158	2,0	162	2,1
Zastavěné plochy	128	1,6	-	-
Ostatní plochy	689	8,8	-	-

Tab. 6.3 Využití zemědělského půdního fondu ČR v letech 1994 a 2007

Druh pozemků (kultura)	1994		2007	
	[tisíc ha]	% celkové plochy	[tisíc ha]	% celkové plochy
Celkem	4 282	100,0	4 249	100,0
Orná půda	3 174	74,1	3 032	71,4
Chmelnice	10	0,2	11	0,26
Vinice	16	0,4	19	0,45
Zahrady	158	3,7	-	-
Ovocné sady	50	1,2	-	-
Louky a pastviny	873	20,3	978	23,0

To ovšem neznamená, že majitelé pozemků by se o půdu uvedenou do klidu nemuseli vůbec starat. Dnes na jednoho obyvatele ČR připadá zhruba 0,41 ha půdy zemědělské a z toho zhruba 0,3 ha půdy orné. Na jednoho obyvatele světa připadá orné půdy jen 0,24 ha. Bohužel se této hranici, vzhledem k úrodnosti našich půd považovanou za nejnižší možnou, velmi rychle přibližujeme.

Za posledních 60 let se výměra zemědělské půdy v ČR zmenšila o více než 1 milion ha, tedy o více než 20 %, a to převodem na půdu lesní, půdu pod vodními plochami a zastavěnými plochami.

Ochrana půdního fondu má dva základní problémové okruhy:

- plošná (kvantitativní) ochrana před přesunem půdy pro užití, které ji zbavuje produkční a ekologické funkce,
- kvalitativní ochrana před poškozováním činností člověka, včetně přírodních procesů vyvolaných činností lidí (např. eroze při chybné kultivaci).

Kvalitativní ochrana zemědělského půdního fondu se zaměřuje na tyto problémy:

- omezení degradace půd v důsledku jejich ohrožení erozními procesy,
- udržení příznivého vodního režimu v půdách,
- eliminace negativního účinku znečištěných vod na půdy,
- snížení negativního vlivu chemizace zemědělství na půdy (hnojiva, pesticidy, kaly, průmyslové komposty, sedimenty),
- snížení negativního vlivu imisí, zvláště průmyslových, ale i energetických a dopravních,
- omezení havárií s negativními účinky na půdy.

Z hlediska environmentální a produkční ochrany se půdní fond ČR člení do 7 kategorií:

- půdy chráněných oblastí,
- půdy zón ochrany hydrosféry,
- produkční půdní fond,

- erozně ohrožený půdní fond,
- kontaminovaný půdní fond,
- urbanizovaný půdní fond,
- devastované pozemky (sklárky, výsypky, doly, lomy).

Ochranu půdy legislativně řeší několik zákonů a nařízení, které se však bohužel četnými novelami stále mění.

Závěrem budiž řečeno, že ochrana půdního fondu i z hlediska jen produkční funkce je otázkou existenční. V laických kruzích stále přetrvává domněnka o zemědělské nadprodukcii, která je však už minulostí. Trendy produkce zrnin jako nejdůležitější potravinářské suroviny a nárůst počtu obyvatel světa vedou ke zjištění, že produkce počtu obyvatel stále více nestačí. Růst počtu obyvatel má stále vzestupnou tendenci, zatímco rezervy zvýšení už dnes špičkových výnosů jsou prakticky vyčerpány (**tabulka 6.4**). Významná část rozvojového světa bohatne – v období let 1980–2002 se spotřeba energie v bílkovinách a tucích zvýšila v celém světě o 10 %, ale v Číně o 23 %, v Indii o 17 % a v Nigerii, která je šestým největším exportérem ropy na světě a se 140 miliony obyvatel je nejlidnatější zemí Afriky, dokonce o 31 %. Cena hnojiv v ČR v letech 2006–2007 se zvýšila o 125 % u močoviny, NPK o 150 %, draselných a fosforečných hnojiv až o 200 %. Jen cena živin v 1 t pšenice dnes činí 1500 Kč (**tabulka 6.5**). Připočteme-li k tomu náklady na aplikaci a další provozní náklady, je výrobní cena pšenice vyšší, než současná cena prodejně. Dojde-li k poklesu výnosů, hnojení přestává být rentabilní. Pak musí dojít ke zvýšení cen potravin. Snad stačí připomenout Liebigův známý výrok: „Prodej výrobků je prodej živin“. Pro ochranu půdního fondu je nanejvýš pravdivý výrok F. D. Roosevelta – „Národ, který ničí půdu, ničí sebe“.

Tab. 6.4 Vliv různých způsobů zvýšení půdní úrodnosti na výnosy pšenice v zemích západní Evropy (Belgie, Anglie, Nizozemsko)

Údobí	Výnos pšenice [t.ha ⁻¹]
1 Trojhonné hospodářství (do konce 18. stol.)	0,7–0,8
2 Střídání s jetelovinami (1840–1885)	1,6–1,7
3 Střídání plodin + minerální hnojivo	2,5–3,0
4 Střídání plodin + univerzální hnojení	3,0–4,0
5 Střídání plodin + org. a miner. hnojiva + nové odrůdy	5,0–7,0
6 Totéž jako 5 + vysoká úroveň agrotechniky	7,0–9,0

Tab. 6.5 Ocenění živin v 1 t pšenice (VANĚK et al., 2007)

Živina	Obsah živiny [kg.t ⁻¹ pšenice]	Cena živiny [Kč.kg ⁻¹]	Celková cena
N	20	40	800
P	4	100	400
K	6	30	180
Mg	1	100	100
Celkem	-	-	1 480

6.2 Znečištění (kontaminace) půd

Vlastní význam slova „kontaminace“ (lat.) je směšování, míšení, křížení. V přírodních vědách tento pojem znamená znečištění prostředí, ale původně byl chápán jako znečištění mikrobiální infekcí; teprve později ve všech oborech, vědeckých i technických, v ekotoxikologii, pedochemii i v praxi odpadového hospodářství se stala kontaminace synonymem znečištění.

Za *půdy kontaminované* se považují takové, jejichž původní stav je alespoň v jediném objektivně měřitelném znaku změněn tak, že škodí živým organismům.

Kontaminace půdy se tedy může projevovat třeba zvýšeným obsahem škodlivých nebo toxických, obecně rizikových látek v půdě, nebo změnami pH, i nepříznivými změnami poměrů chemických látek v půdě, zvýšeným výskytem či účinkem patogenních mikroorganismů a dokonce i změnami poměru komponent půdní flóry a fauny. Naproti tomu změny fyzikálních vlastností půd patří spíše půdním degradačním procesům a kontaminací nejsou.

Zdroje kontaminace půd mohou být přírodního i antropogenního původu. Zdrojem kontaminace půd mohou být prakticky všechny kontaminanty uvedené v kap. 3, včetně polutantů (tj. kontaminujících látek znečišťujících prostředí, které jsou odpadním či vedlejším produktem lidské činnosti). V literatuře se objevují velmi hrubé odhady, vyjadřující procentický podíl jednotlivých kontaminantů v znečištěných půdách (**tabulka 6.6**).

Tab. 6.6 Odhad podílu jednotlivých kontaminantů na znečištění půd západní Evropy

Kontaminanty	%
Alifatické a aromatické uhlovodíky	42
Rizikové prvky a jejich sloučeniny	29
Těkavé chlorované organické látky	10
Netěkavé chlorované organické látky	5
Polycyklické aromatické uhlovodíky	6
Kyanidy	8

Přestože rozdíly v jednotlivých zemích jsou značné a publikované průměry je nutno brát se značnou rezervou, přece jen lze vyjmenovat tři hlavní zdroje kontaminace půd:

- 1) úniky ropných produktů při jejich dopravě, čerpání, skladování, při ropných haváriích a také při provozu zastaralé, špatně udržované zemědělské techniky,
- 2) organické látky (fenoly, chlorované organické látky, dioxiny a dibenzofurany z nízkoteplotního spalování organických odpadů obsahujících chlor, pesticidy, polycyklické aromatické látky) a anorganické látky (rizikové prvky, kyanidy aj. z průmyslových i zemědělských provozů),
- 3) průsaky ze starých, zvláště tzv. „divokých“ skládek a z vojenských prostorů.

Podle potenciálního nebezpečí se kontaminované půdy rozdělují do třech skupin:

- 1) půdy, které akutně ohrožují okolí, zejména vodní zdroje nebo jejich využití,
- 2) půdy, které již ohrožují okolí a vodní zdroje, zatím ještě nikoliv jejich současné využití,

- 3) půdy, které okolí a vodní zdroje zatím neohrožují. Naléhavá ochranná opatření jsou však nutná.

Cesty vstupu kontaminantů do půd

- 1) **znečištěnou atmosférou** a z ní na povrch půdy klesajícím atmosférickým sedimentem. Jde o částice prachu, který má zpravidla minerální základ, který je však sorbentem pro četné organické kontaminanty. Hrubší částice prachu nejsou zdaleka tak nebezpečné, jako tzv. „polévatý prach“, tj. částičky 0,05–0,5 μm , které díky vzestupným vzdušným proudům vyvolaným tepelnými zdroji a sluncem ohřátého zemského povrchu prakticky nikdy nesedimentují. Jsou však strhávány do půdy deštěm a sněhem. Vzhledem k svému nepatrnému rozměru mají tyto částice obrovský specifický povrch, a proto také vysokou sorpční a většinou také iontovýměnnou kapacitu. Např. karcinogenní benzo(a)pyren, polycyklický aromatický uhlovodík, je na částice polévatého prachu sorbován tak silně, že jeho desorpce z tohoto materiálu známými způsoby je možná jen asi z 50–60 %. Zbytek je tedy sorbován ireverzibilně. Jeho fyziologická účinnost však sorpcí likvidována není, spíše naopak. Ostrý křemičitý základ polévatého prachu není zachycen v horních partiích dýchacích cest a dostává se hluboko do plic, kde dráždí jemný plicní epitel, který se silně prokrvuje, a tím je usnadněno vstřebávání škodlivin, které prach nese, do krevního řečiště. Karcinogeny, sorbované na tyto nejjemnější částice, jsou pro člověka mnohem nebezpečnější, než při jejich sorpci na hrubý disperzní podíl vzdušného aerosolu a dokonce jsou větším nebezpečím, než sorbované na saze či jiný měkký organický materiál.

Středně těžké půdy vhodného genetického typu (půdy molické, illimerické) s dostatkem organické složky a bohatým mikrobiálním životem mají při neutrální až mírně kyselé reakci zpravidla kvalitní skladbu svých humusových kyselin, ve které je zastoupena dostatečně frakce se střední relativní molekulovou hmotností. Ta reaguje poměrně rychle s koloidními minerálními složkami půdy samé, ale i s atmosférickým sedimentem. Vzniklé adsorpční komplexy silně snižují pohyblivost minerálních i organických kontaminantů, sorbovaných na primární koloidní částice a tak vlastně dochází k určitému „samočištění“ půdy. Bohužel půdy kyselé, méně vhodné genetické půdní typy (půdy podzolové, hydromorfí, salinické) s převahou fulvokyselin a nízkomolekulárních huminových kyselin tvoří adsorpční komplexy organominerální povahy jen obtížně a kationty rizikových prvků humusové kyseliny s nízkou relativní molekulovou hmotností spíše mobilizují, protože vznikají komplexy s vysokou vodorozpustností. V lehčích půdách s nedostatkem koloidní půdní frakce minerální i organické se atmosférický sediment prakticky vůbec neváže a při větrné erozi znovu kontaminuje atmosféru.

- 2) **Kontaminovanou průsakovou a závlahovou vodou**, což je velmi nebezpečný zdroj kontaminace. Snaha po maximálním ekonomickém efektu spojená se snahou po zdánlivě hospodárném využití odpadů (často s významným obsahem rostlinných živin) by se mohla krutě vymstít. V kalech a odpadních vodách z čistíren komunálních i průmyslových odpadních vod se často nárazově vyskytuje neuvěřitelně vysoká koncentrace Cd, Ni, Cr a dalších rizikových prvků, ale také PCB a jiných organických polutantů. Do kanalizace se většinou dostanou technologickou nekázní a také neodborností v podnicích a závodech. Pečlivá chemická analýza je zde naprostou nutností, přísnost kontrolních orgánů je nanejvýš žádoucí. Jednou kontaminovaná půda je prakticky zničena, protože dekontaminace je buď vůbec nemožná, nebo je vždy velmi drahá.

- 3) Třetím zdrojem kontaminace je *mateční hornina a půdotvorný substrát*. Tento způsob kontaminace prakticky nemůžeme ovlivnit. Ale stačí, když pečlivý monitoring na takové lokality upozorní. Takové půdy se nesmí použít k pěstování potravinářských surovin a krmiv. Protože kontaminant nemusí být pro rostliny inhibičním faktorem, lze tyto půdy využít k pěstování některých technických plodin. Existují případy, kdy kontaminované půdy mají obdivuhodnou potenciální půdní úrodnost.

Jako příklad lze uvést kontaminaci půd uranem a thoriem v čisté oblasti Novohradských hor, na kterou se při průzkumu přišlo zcela náhodou. Protože kontaminovaná plocha byla relativně malá, uvažovalo se nejprve o kontaminaci způsobenou omylem (blízko byla kompostárna a byla vyslovena domněnka, zda kdysi při výrobě kompostů nebyl omylem použit kal z úpravny radioaktivních rud). Šetření dokázalo, že jde o boční vývěr z tzv. „lišovské brázdy“ a zdrojem radionuklidů byla mateční hornina. Aktivita této půdy byla však tak vysoká, že specialista z ústavu ČSAV v Praze-Řeži uvažoval i o zákazu vstupu na tento pozemek, který naštěstí nebyl nikdy zemědělsky využíván.

6.2.1 Kontaminace z atmosféry

Kontaminace půd atmosférickým sedimentem byla už popsána v obecné části této kap. 6.2.

Zde se musíme zmínit ještě o kontaminaci půd průmyslovými imisemi z energetiky, z metalurgie, ze silikátového průmyslu, z chemického průmyslu a imisemi z dopravy.

Imise z energetiky zamořují půdy hlavně popílkem, tj. nejjemnějšími částicemi popela, které se zachycují v odstředivých a elektrostatických odlučovačích energetického závodu. Popílek v atmosféře, který kontaminuje půdy, je nejen ten odpad, který pronikl do komína přes odlučovací zařízení, ale také popílek, unášený větrem ze skládek popílků a z pracovních postupů při manipulaci s popílkem. Odhaduje se, že v ČR podíl odpadů z energetiky tvoří téměř tři čtvrtiny z celkového množství tuhých odpadů. Popílků u nás produkujeme více, než průmyslová Anglie, a to proto, že naše uhlí, zvláště hnědá, jsou málo kvalitní. Mají nízký obsah hořlaviny, vysoký obsah popela. Popílek téměř vždy kontaminuje půdy arsenem, borem a některá uhlí, např. zlomové uhlí sokolovské, obsahuje značné množství berylia. Polutanty jsou však i železo a hliník popílků, protože v kyselejších půdách likvidují mobilní frakci fosforu (přístupný fosfor), železo dokonce ireverzibilně. Obecně lze říci, že imise z energetiky jsou zdrojem velké většiny minerálních polutantů půdy.

Imise z metalurgie patří z hlediska množství tuhých exhalátů mezi nejzávažnější původce znečištění ovzduší a tím i půd. Hlavní složkou prachových exhalátů je práškové železo, oxidy železa a MnO_2 , Al_2O_3 , CaO a SiO_2 . Z plyných exhalátů je nejzávažnější SO_2 . K metalurgii patří i koksovny, jejichž plyné exhaláty obsahují H_2S , HCN , SO_2 , CO a aromatické a polyaromatické uhlovodíky, z nichž četné jsou karcinogenní.

Půdám škodí z těchto imisí především *železo*. Samy půdy obsahují železa relativně značné množství a železo dává spolu s organickou hmotou a sloučeninami manganu půdám barvu. Dojde-li však k okyselení půd, zvláště mají-li tyto půdy malou pufovitost (např. lehké písčité a písčitohlinité půdy s nepatrným množstvím skutečného humusu, třeba i s vyšším obsahem oxidovatelného uhlíku C_{ox}), přechází část tohoto železa do formy Fe^{3+} , resp. Fe^{2+} , a dochází ke vzniku zvýšeného množství frakce železitých fosfátů. Ty jsou v půdě imobilní a bohužel nevratné, a proto představují nevratnou ztrátu mobilního fosforu v půdě. Uvažme, o jak velké

ztráty jde: např. lehčí půdy na Šumavě z celkového množství fosforu 1000–2000 mg.kg⁻¹ obsahují využitelného mobilního fosforu 30–100 mg.kg⁻¹ a při poklesu pH_{KCl} na hodnotu pod 5,5–5,3 se zvyšuje obsah frakce půdních železitých fosfátů na 40–60 % proti 5–10 % celkového minerálního fosforu při pH_{KCl} = 6,5–7,0. Obsah mobilního fosforu se sníží na 10 až 40 mg.kg⁻¹ podle ukazatelů fosfátového režimu dané půdy. Prakticky to znamená, že iontové železo může v půdách zcela znehodnotit efekt drahého hnojení fosforem. Xenobiotické železo z ovzduší tvoří v půdách snáze ztrátové železité fosfáty, než vlastní půdní železo, které je ve své formě hydratovaných seskvioxidů inhibováno ve své reaktivitě ochrannými koloidy solí humusových látek nižší relativní molekulové hmotnosti, především fulvokyselin a nižších huminových kyselin.

Oxid siřičitý znamená pro půdy (nikoli pro vegetaci) mnohem menší nebezpečí, než se původně uvádělo. Okyselující efekt SO₂ se projevuje jen u půd s malou pufrovností. To jsou hlavně lehké, zemědělsky neobhospodařované půdy na kyselých půdotvorných substrátech. V zemědělských, pravidelně vápněných a intenzivně obhospodařovaných půdách efekt okyselení půd nehrozí a navíc tyto půdy už dnes vykazují nižší obsah síry, než by bylo z hlediska výživy rostlin na těchto půdách žádoucí.

Velkým problémem jsou však dnes **perzistentní organické látky** a polyaromatické uhlovodíky z metalurgických imisí, protože se akumulují v půdě, na půdní částice se velice snadno a pevně sorbují a jejich koncentrace v půdách sice pomalu, ale přesto stále stoupá.

Imise ze silikátového průmyslu jsou charakteristické svým obsahem tuhých, prachových znečišťujících látek. Pro půdy jsou nebezpečné imise z cementáren, které obsahují alkalické součásti, a proto půdy výrazně alkalizují. Je nutno si uvědomit, že z hlediska produkčního je alkalická půda horší, než půda kyselá. Mikrobiální přeměny v půdě se zastavují, půdní fosfor je blokován, z půd uniká dusík ve formě NH₃. Enzymatické reakce, zvláště ty, které jsou aktivovány manganem, se zastavují. Podobné účinky má i fluorovodík HF v imisích ze silikátového průmyslu. Zajímavé je, že zdrojem HF mohou být i běžné cihelny.

Imise z chemického průmyslu jsou z hlediska množství exhalátů znečišťujících ovzduší a tím i pedosféru sice až na třetím místě (za energetikou a dopravou), ale z hlediska toxicity a mutagenity exhalátů jsou na prvním místě. Pestrost škodlivin v imisích z chemického průmyslu je pochopitelně značná, pro půdy je nejnebezpečnější HF a fluor, z organických látek alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky a halogenderiváty.

Imise z dopravy tvoří v průmyslově vyspělých zemích 50–70 % celkového znečištění ovzduší, a proto ve stejné míře jsou zdrojem kontaminace pedosféry. Po obecném zastavení výroby olovnatých benzinů se význam imisí z dopravy pro kontaminaci půd snížil jen zanedbatelně. Olovo vzhledem k rychlé sedimentaci olovnatých aerosolů ohrožovalo půdy jen v bezprostřední blízkosti frekventovaných silnic – podle směru větrů max. do vzdálenosti 20 až 100 m od kraje vozovky. Ostatní noxy dopravních imisí zůstávají – CO, oxidů dusíku, SO₂, Cd, ale hlavně řada organických látek, aldehydů, ketonů, nespálených uhlovodíků, polyaromatických uhlovodíků a sazí, jako silných sorbentů četných organických škodlivin, hlavně PAH.

Jednoduché organické sloučeniny na obrovském povrchu půdních částic podléhají heterogenní kontaktní katalýze, tj. je zvyšována jejich chemická reaktivita. Velice snadno jsou oxidovány na organické kyseliny, které okyselují půdu, a ještě spíše reagují v reakcích mnohem složitějších, které tvoří produkty omezující svojí toxicitou mikrobiální život v půdě. Polycyklické aromatické uhlovodíky se v půdě velmi těžko mikrobiálně odbourávají, takže se jich běžně ošetřovaná půda prakticky nedokáže zbavit. Z tohoto důvodu jsou pro hygienu půd velmi závažné saze, jako součást exhalací z motorů, zvláště naftových. To proto, že na svém povrchu nesou částičky sazí téměř vždy polycyklické aromatické uhlovodíky.

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou v půdě překrývány hlavně hydratovanými seskvioxidy, především sloučeninami železa a hliníku. Zdrojem těchto látek je půda sama a částečně také vzdušný sediment (popílky mají vysoký obsah oxidů Me_2O_3). Vzniklé asociáty jsou tak pevné, že z nich nelze benzo(a)pyren vyextrahovat ani horkým benzenem. Po provedeném organickém hnojení dojde při příznivých podmínkách k transformaci půdní organické hmoty, v první fázi k silnému nárůstu fulvokyselin, které mají schopnost povlaky Me_2O_3 narušovat. Tak se otevrou cesty k naakumulovaným PAH. Tím dnes vysvětlujeme překvapující fakt, že po intenzivním organickém hnojení, které PAH v odpovídající koncentraci neobsahuje, se v půdě objeví vysoká koncentrace těchto nebezpečných látek, které se z půdy mohou sorbovat na povrchové vrstvy kořenů a hlíz – jak bylo dokázáno u kořenové zeleniny a ředkviček. Někteří němečtí autoři byli dokonce přesvědčeni, že některé PAH přímo syntetizuje sama půdní mikroflóra. Naštěstí podrobné studie jiných německých badatelů tuto možnost vyloučily.

Ve většině publikací se uvádí, že zážehový benzinový motor je z hlediska hygieny ovzduší horší než motor naftový (vznětový), protože v exhalátech je více CO_2 , více oxidů dusíku, více nekarcinogenních uhlovodíků a dokonce prý i více polyaromatických karcinogenních uhlovodíků. Vznětový motor ale dává více sazí a je-li špatně seřízený, což je téměř běžné, i více PAH. Z hlediska hygieny půdy jsou vznětové motory rozhodně horší než zážehové, protože karcinogenita jejich zplodin trvale znehodnocuje půdu.

Obecně lze o vlivu imisí na půdy říci toto: působení bývá většinou chronické nebo dlouhodobé. Negativní důsledky se ve společenstvech půdních organismů projevují snížením stability v důsledku poruchy funkce některých biosystémových článků (např. potlačením predátorů a parazitů). Později při překročení meze tolerance dochází ke vzniku výrazné, náhlé poruchy, která přechází v náhradní sukcesí, vyúsťující v degradovanou náhradní biocenózu mající charakter biocenózy ekologicky extrémního biotopu. Taková biocenóza je tvořena výrazně menším počtem druhů půdních organismů, přičemž počet příslušníků jednotlivých druhů může být relativně i absolutně vyšší než v biocenózách nezasažených. Je samozřejmé, že pokud se mezi rezistentními druhy objeví skutečný nebo potenciální škůdce, jsou hospodářské záporu působení imisí nepřímo potenciovány. Takovým mechanismem se škodlivě projeví druhy, které dosud neohrožovaly zájmy člověka, např. druhy půdních háďátek.

Všechny výše uvedené změny mohou probíhat i v půdách, kde obsahy těžkých kovů a ostatních toxických látek nedosahují nejvyšších přípustných hodnot. Závisí na celkové skladbě a charakteru půdy a celého prostředí. Proto při hodnocení vlivů toxických látek je nedostatečné a zavádějící vycházet jen z jejich hodnot podle nejvyšších přípustných koncentrací v rostlinách a v půdách.

Škody imisemi se projevují kvantitativně (snížení výnosů) a kvalitativně (kontaminace rostlin, půdy a vody). Míra a stupeň poškození je ovlivňována vzájemnou interakcí vyskytujících se prvků, hnojením, roční dobou, klimatem a druhem rostliny.

6.2.2 Kontaminace z hnojiv

Zdrojem kontaminace půd jsou **chyby v aplikaci hnojiv** a pak kontaminující složky hnojiv samotných. Je dokázáno, že špatný systém hnojení je významnější. Většinou se sleduje celková suma aplikovaných živin jako celková spotřeba NPK. Až chorobná snaha po ekologizaci každé činnosti v devadesátých letech vedla k obecnému přesvědčení, že v bývalé ČSSR zemědělci nezřízeně přehnojovali půdy a tím je nejen otrávil, ale dokonce ohrožovali

zdraví lidí kontaminovanou produkcí. Je známo, že občané Rakouska dostávali rady, aby naše potraviny raději nekonzumovali. Skutečností je fakt, že jsme u nás nikdy příliš nehnojili, v letech osmdesátých jsme dosáhli dávek NPK kolem $280 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. V té době se hnojilo o polovinu až jednonásobně více v Nizozemsku, Belgii, bývalé NSR a ve Francii, a někde ještě více, např. v Japonsku zhruba 3x.

I dnes nejen u nás, ale v celé Evropě, se většinou hnojí špatně. Vydávají se různé směrnice a vyhlášky, kterými se určuje buď celková dávka NPK na ha, nebo nyní nověji dávka dusíku na ha, protože z NPK jedině dusík je možno považovat za významný kontaminant. Fosfor je v půdách velmi málo pohyblivý a škodí vlastně jen tím, že pro eutrofizaci vod kromě dusíku stačí jen nepatrné koncentrace fosforu, které se z půd přece jen vyplaví ($1\text{--}2 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1}$ za rok). Draslík je sice v půdách více pohyblivý (ale mnohem méně než dusík), ale většinou i v lehčích půdách je vázán v mezivrstevných prostorách illitických minerálů fixací. To je velmi silná vazba, často nevratná, pro draslík mnohem významnější než vazba iontovýmenná na sorpční půdní komplex.

Celková dávka NPK na ha je však údaj velmi ošidný. Některé půdy jsou promyvné, jiné nepromyvné, každá půda má jinou iontovýmennou kapacitu, v některých probíhá imobilizace dusíku, tj. vazba minerálního dusíku do organických vazeb, v jiných půdách je silná mineralizace, proces opačný k imobilizaci. V půdách jsou velmi různé ztráty dusíku elucí, denitrifikací, různé jsou plynné ztráty vlivem chemodenitrifikace. Vlivem mineralizace organických látek v půdě, podle druhu půdy, vlhkosti, teploty a pH se může uvolnit za rok $30\text{--}350 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ minerálního dusíku! Je tedy zřejmé, že nemá prakticky smysl dohadovat se o maximální přípustné dávce dusíku 60 či $100 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Ornice obsahují $0,1\text{--}0,2 \%$ N, z toho $98\text{--}99 \%$ je v organické formě. Z toho třetina až polovina je hydrolyzovatelná, tedy také mineralizovatelná. Je tedy v každé půdě obrovská potenciální zásoba minerálního dusíku kolem $2\ 000\text{--}3\ 000 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$.

Z těchto poznatků plyne závěr, že bychom měli hnojit dusíkem nejen pouze podle plodiny, ale podle vlastností hnojené půdy, podle klimatu, hlavně podle množství srážkové vody a úrovně přísunu organických látek do půdy, protože rovnováha mezi mineralizací a imobilizací dusíku v půdě v promyvných půdních režimech rozhodující měrou určuje velikost eluce dusíku z půdy i jeho vstup do pěstovaných rostlin.

V poslední době moderní formy tzv. ekologického zemědělství prosazují používání pouze organických hnojiv (jsou to NK hnojiva) a minerální N-hnojiva považují za neekologická. Je to trochu scestná představa, neboť organická hnojiva zmineralizují a uvolní NH_4^+ , který znitifikuje na NO_3^- a je to pak stejný dusík, jako dusík minerálních hnojiv. Organická hnojiva tedy mohou vyvolat extrémně vysokou koncentraci minerálního dusíku v půdě a ohrozit tak jakost rostlinné produkce (obsahem NO_3^-) stejně jako hnojiva minerální, protože jsou aplikována vždy ve velkých dávkách. Je však mezi nimi rozdíl: kejda (směs kapalných a pevných exkrementů) je z tohoto hlediska horší než hnůj a silně slamnatý hnůj je bezpečnější, než hnůj obvyklého složení. Sláma totiž svým poměrem C : N zhruba $100 : 1$ posunuje rovnováhu mineralizace \leftrightarrow imobilizace dusíku směrem k imobilizaci. Materiály s vysokým obsahem labilního uhlíku lze považovat za účinnější blokaci vysoké koncentrace minerálního N v půdě, než snižování samotné dávky N při hnojení.

Kontaminující složky hnojiv samotných jsou mnohem méně významné. U dusíkatých hnojiv kromě vlastního NO_3^- nebo NH_4^+ iontu, který v půdě nitrifikuje na NO_3^- , se žádné kontaminanty nevyskytují. Ani u draselných a vápenatých hnojiv při obvyklých dávkách není žádné nebezpečí. Trochu problematičtější jsou starým způsobem vyráběná fosforečná hnojiva, protože některé fosfáty, použité k jejich výrobě, mohou mít vyšší obsah Cd, Sr a dalších rizikových kovů. Kdysi u nás způsobil pobouření superfosfát TOGO, který byl vyráběn ze

suroviny s obsahem 50 mg Cd.kg^{-1} . Tento superfosfát byl rozdělován rovnoměrně po území celého státu spolu s mimořádně čistými superfosfáty ze suroviny z poloostrova Kola. Různé studie o tom, jakou míru nárůstu kontaminace českých půd kadmíem způsobilo hnojení superfosfátem TOGO, se shodly v názoru, že to bylo necelé 1 % relat. (některé studie uváděly dokonce hodnoty o 1–2 řády nižší). Za hlavní příčinu kontaminace půd kadmíem byly označeny imise z energetiky.

Moderní fosforečná hnojiva vyráběná z H_3PO_4 , např. polyfosfáty, už kontaminanty ze skupiny rizikových kovů neobsahují.

6.2.3 Kontaminace ze závlahových vod

Kontaminace půd závlahovými vodami je velmi snadná, a proto je nutno kvalitě závlahových vod věnovat mimořádnou pozornost. Proto už v roce 1972 byla jakost vod pro závlahy stanovena ČSN 83 0634 a brzy potom stanoveny zásady hnojení polních plodin v závlahových podmínkách (Metodika ÚVTIZ, Praha, č. 9, 1978).

V závlahových vodách se sledují nejen všechny známé kontaminanty (viz kap. 5.3), ale také obsah solí (vodivostně, výparkem a žíhaným výparkem), poměr jedno- a dvouvalentních iontů (vzhledem k možné peptizaci půdních koloidů hlavně sodíkem), provádí se testy ekotoxicity, stanovuje se celkový obsah Cl^- a SO_4^{2-} , počet mikroorganismů celkový, sporulujících a nesporulujících a další analýzy podle původu zdroje závlahové vody.

6.2.4 Kontaminace z provozu zemědělské techniky

Je zajímavé, že zastaralá a neudržovaná zemědělská technika může být vážným zdrojem znečištění půd ve formě úkapů paliva a mazadel různými netěsnostmi, ale hlavně hydraulickými kapalinami z porušených a netěsných gumových hadic, ze kterých uniká pod značným tlakem zdroj kontaminace často do značné vzdálenosti. Kromě toho neseřízená a opotřebená zemědělská technika může být zdrojem perzistentních organických polutantů (POP) (srovnej kap. 3), hlavně polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH), často vázaných na saze z výfuků. Jsou relativně nepolární, nerozpustné ve vodě, lipofilní, v půdě jsou dosti mobilní, velmi málo těkavé, snadno asociují s pevnými půdními částicemi. Jejich perzistence v půdě je značná, ale různá. Bakterie pomalu degradují PAH se 2–4 kruhy, k degradaci je třeba O_2 , přičemž tetracyklické PAH jsou stálejší než dvou- a tříjaderné. Na degradaci PAH v půdě se podílejí i půdní houby a peroxidasy, vylučované kořeny rostlin. Nebezpečné jsou i polychlorované bifenyle (PCB), které jako součást stabilních hydraulických kapalin, chladicích a transformátorových olejů se naštěstí v 80. letech přestaly vyrábět ve všech průmyslově vyspělých státech světa.

Dalším zdrojem kontaminujících POP mohou být organické pesticidy OCP (organophosphate and carbamate pesticides) při přečerpávání a plnění zemědělské techniky.

Poslední ze skupiny POP, polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF) mohou být zdrojem kontaminace půd ve spojení se zemědělskou technikou zvláště tehdy, jsou-li volně spalovány z nejrůznějších důvodů opotřebené pneumatiky a staré oleje, které ještě obsahovaly PCB. Mnohem více jsou však půdy ohrožovány těmito látkami při spalování odpadů ve spalovnách tuhého komunálního odpadu se starými technologiemi spalování, pálením plastů a odpadů v domácích kamnech a požáry stohů, lesů i stavení.

6.2.5 Kontaminace z aplikace průmyslových a komunálních odpadů

Snaha využít většinu průmyslových a komunálních odpadů se na první pohled zdá záslužná a národohospodářská. Problém je v tom, že většinu těchto národohospodářů ovládá představa, že nejlevnější a nejstarší způsob využití odpadů je vrátit je do koloběhu živin prostřednictvím půdy. Jsou v tom utvrzováni i názory uznávaných a špičkových agrochemiků, např. prof. F. Duchoně, který v dobách první republiky takové využití odpadů prosazoval formou kompostů a mluvil o půdě jako o přetvářející „výhni přírody“.

Měl tím na mysli obrovskou hydrolytickou a obecně biodegradační účinnost půdního mikroedafonu. Jenže od třicátých let minulého století civilizace a průmyslová výroba značně postoupila, prohloubilo se i poznání a hlavně možnosti obecného využití odpadů prostřednictvím půdy se radikálně omezily. Dnes bychom rádi využívali kvalitní komposty, ale je už problém pro jejich výrobu zajistit nezávadné suroviny, a proto třídírny pevného domovního odpadu už výrobu kompostů silně omezují a vytříděný materiál raději skládkují na drahých skládkách. Také tekuté nebo odvodněné kanalizační kaly bychom rádi využili jako levný zdroj hlavně dusíku a částečně i draslíku a fosforu, ale bez pečlivé chemické analýzy to vůbec není možné. V kalech se objevují rizikové kovy, kyanidy, sulfidy, ale také perzistentní organické polutanty, a to většinou nárazově, neočekávaně. Např. v Č. Budějovicích se náhle v kanalizační síti objevila extrémně vysoká koncentrace niklu a při policejním vyšetřování bylo zjištěno, že v té době žádný budějovický kovožávod nikl v daném množství nepoužíval. Od té doby se podobný problém s niklem nevyskytl. U jednoho výrobce kompostů byla odhalena snaha využít i kaly ze sedimentačních nádrží bývalé úpravný radioaktivních rud, které byly nejen stále vysoce aktivní, ale obsahovaly i vysoce toxické látky, které byly v nádržích nelegálně likvidovány.

Nebezpečí, že půdy by mohly být trvale a nenávratně zničeny kontaminací, dnes zcela mění názory na efektivní využití odpadů prostřednictvím hnojení půd: odpady k tomuto účelu jsou zásadně odmítány a výjimky povolovány jen zcela mimořádně a vždy s podrobnou chemickou a mikrobiologickou analýzou odpadů.

6.2.6 Kontaminace z agrochemikálií a prostředků pro chemickou ochranu rostlin

Vzhledem k nízkým výkupním cenám zemědělské produkce a značně vysoké ceně agrochemikálií si dnešní zemědělství nemůže dovolit různé půdní zlepšovače struktury, evaporace či evapotranspirace, urychlovače rozkladu rostlinných zbytků, kompostovací přísady, inhibitory nitrifikace a ureasy a další látky. Z agrochemikálií zbývají jen hnojiva a pak už jen prostředky pro chemickou ochranu rostlin. Nebezpečí z kontaminace půd hnojivy se zabývala kap. 6.2.2. Obava z přehnojování je dnes z ekonomických důvodů iluzorní.

Kontaminace z prostředků pro chemickou ochranu rostlin je pečlivě sledována už výrobními závody i kontrolními orgány a nebezpečí je minimální, jsou-li chemické látky správně podle předpisu aplikovány. Problémem je zde hlavně technologická nekázeň při aplikaci, ale také při přípravě roztoků, likvidaci obalů a přečerpávání pracovních roztoků. Měly by být používány jenom přípravky od renomovaných firem, které mají dost prostředků k financování čistoty svých výrobků, výzkumu i výrobní a provozní kontroly. Určitým nebezpečím v podmínkách volného trhu jsou levné výrobky malých firem z méně vyvinutých zemí. Určitým nebezpečím je také skutečnost, že reakční pestrost enzymatických systémů ohromně četného půdního mikroedafonu je značně mnohotvárná a že obecně ověřené odbourávací mechanismy prostředků pro ochranu rostlin v půdách by v daných podmínkách mohly vykazat určité změny a probíhat nenormálně. Je např. známo, že u některých pesticidů

přechodné produkty odbourávání byly mnohem nebezpečnější, než pesticid původní, což vedlo k tomu, že daný preparát jako pesticid buď nebyl nepovolen, nebo byl vyřazen z prodeje. Toto nebezpečí je sice velmi malé, ale přece existuje a dá se vyloučit jedině omezením celkové chemizace rostlinné výroby. To nám ale umožní jedině genetické modifikace a je otázka, s jakými obavami a omezeními se k jejich zavedení společnost postaví.

6.2.7 Nativní kontaminanty v půdách

Zatím jsme mluvili o xenogenních, tj. půdám cizích kontaminantech, které se do půd nějakým způsobem mohou dostat. V literatuře se však popisují i některé nebezpečné látky, které mohou v malém množství vznikat v půdě samotné činností některých půdních mikroorganismů a jen v některých specifických podmínkách. Protože jsou vlastně součástí půdy, která vznikla přirozenou cestou, označujeme je jako „nativní“ kontaminanty. Jejich nebezpečí je minimální, protože se vyskytují jen v nepatrném množství, často jako přechodné produkty s omezenou dobou trvání. Zmínujeme se zde o nich spíše jako o zajímavosti.

Bylo např. zjištěno, že některé frakce huminových kyselin a humátů mají mutagenní a tím i potenciálně karcinogenní účinek. Uvědomíme-li si aromaticnost základních struktur polykondenzovaných a polymerovaných huminových kyselin a substituentů na jejich pobočných řetězcích, pak tento poznatek ani příliš nepřekvapuje.

Existují práce, které dokazují, že určité množství PAH v půdách může vznikat zcela metabolicky biosyntézou půdními řasami, bakteriemi a pravděpodobně i vyššími rostlinami. Řada autorů, zvláště německých, tuto skutečnost naopak popírá. Ale práce, prokazující biosyntézu PAH dokonce v zrajících semenech pšenice, žita a čočky, jsou dosti přesvědčivé.

Sami jsme sledovali známý jev, že po čerstvém organickém hnojení koncentrace PAH v půdě náhle stoupá. PAH se velmi silně sorbují v půdě na koloidní půdní frakci, minerální a zvláště organickou na bázi skutečného humusu (huminové kyseliny a huminy). Sorbují se však i koloidními hydratovanými seskvioxydy v půdě a do jisté míry dokonce nevratně. Po čerstvém organickém hnojení dochází při humifikaci k tvorbě nejdříve fulvokyselin, které rozpouštějí asociáty Me_2O_3 , huminových kyselin a PAH a tím se zvýší extrahovatelný podíl PAH v půdě – zdánlivě se zvýší koncentrace PAH v půdě po organickém hnojení. Obsah PAH v půdách neustále a rychle roste, podle údajů výzkumné stanice Rothamsted v Anglii v období 1890–1990 se v půdách stanice zvýšil obsah PAH čtyřikrát.

Používá-li se k hnojení půd kompostů, v nichž jako plnivo byly použity dřevěné odpady (piliny a štěpka drobnozrnná), objevují se v půdách v podstatně větší míře plísňe a jejich nebezpečné metabolity – mykotoxiny. Tyto látky jsou hepatotoxické, mutagenní, mnohé z nich karcinogenní. Toxinogenních plísňí je známo asi 500 a známých mykotoxinů již několik set. Zatím nebyl dokázán přenos mykotoxinů z půdy do pěstovaných rostlin. Je spíše nebezpečí, že by mykotoxiny plísňí mohly kontaminovat průsakovou vodu. V každém případě dřevěné odpady do půd nepatří.

6.2.8 Neharmonický poměr živin v půdě – možný zdroj kontaminace produkce

V ekotoxikologii půd většinou hledáme různé znečišťující látky a na tento nejrozšířenější způsob kontaminace rostlinné produkce z půd se zapomíná.

Ve výživě rostlin je významný již zmíněný Liebigův zákon minima, který praví, že výnos jakékoliv zemědělské plodiny je dán množstvím té živiny nebo toho faktoru, který je v minimu z hlediska harmonického poměru živin či faktorů.

Harmonický či optimální poměr živin je takový, který rostlina v daných půdních a klimatických podmínkách potřebuje. Podobně to platí pro faktory vegetační i ekologické, např. provzdušenost půdy, vlhkost, pH atd. V minulém století četní badatelé usilovně hledali harmonické poměry pro jednotlivé plodiny – ale marně, harmonický poměr je hodnota velmi variabilní, je jiný ráno, jiný v poledne, před deštěm, po dešti – můžeme se mu jen v průměru více či méně blížit. Vztah mezi živinami a výnosem plodin je zásadně dvoufázový. Příjem živin rostlinou (1. fáze) je řízen ekologickými faktory, druhá fáze, využití rostlinou přijatých živin k tvorbě nové organické hmoty, je ovládán faktory vegetačními (světlo, voda, teplota a další). Rostlina nepřijímá živiny v poměru, ve kterém jsou v půdě, dokonce ani v poměru, ve kterém jsou v půdním roztoku. Přijme-li rostlina některé živiny více, než odpovídá harmonickému poměru, zůstane přebytek této živiny v rostlině v minerální formě a nemůže se transformovat na novou organickou hmotu. Jinými slovy: bude-li např. faktorem v minimu síra, pak jakékoliv zvyšování dávek dusíku výnos hnojené plodiny nezvýší, pouze dojde k zvýšení minerální formy dusíku (NO_3^-) v rostlinách.

Čím více se lišíme od harmonického poměru při hnojení rostlin, tím více hazardujeme s hnojivem, protože vyššího výnosu nedosáhneme a přebytek živiny v minerální formě zbytečně zůstává nevyužit v rostlině. Často mimořádně vysoké obsahy NO_3^- v jarní zelenině a ve skleníkových kulturách, kde je většinou nedostatek světla a přebytek tepla v půdním substrátu, jsou způsobeny právě tímto mechanismem. Na druhé straně je nutno upozornit, že dusík má synergický vliv na příjem všech ostatních živin a že tedy malý přebytek N vzhledem k harmonickému poměru živin je často nutný. Např. při krátké vegetační době jarní pšenice je problém, aby přijala z půdy dostatek fosforu vzhledem k jeho malé mobilitě v půdě. Zvláště při suchém počasí nedostatek fosforu jako faktoru v minimu by vedl k nízkému výnosu. Situaci lze napravit snáze přihnojením dusíkem, než aplikací dalšího fosforu.

6.3 Dekontaminace půd

Vyčištění kontaminovaných půd se považuje za jeden z nejdůležitějších a nejobtížnějších ekologických problémů. Cílem dekontaminace je odstranění škodlivých látek a navrácení půdy k původnímu nebo alespoň k náhradnímu použití. S běžným netoxickým znečištěním, pokud nepřekročí určitou mez, si časem většinou poradí půdní bakterie. To se týká zejména ropných kontaminací. Někdy stačí k odstranění těchto látek vhodné živiny pro existující bakteriální kmeny. Pro odstranění rozsáhlejších kontaminací, zejména toxickými látkami, je však třeba použít vhodné dekontaminační technologie. Výběr těchto technologií závisí na charakteru kontaminace a na účelu použití dekontaminovaných půd. Je samozřejmé, že obsah kontaminantů v půdách určených pro zemědělské použití musí být podstatně menší než v půdách pro pěstování okrasných rostlin nebo pro stavebnictví. S hloubkou dekontaminace se však zvyšují její náklady.

Dekontaminaci znečištěných půd lze provádět:

- přímo v místě znečištění bez nutnosti jejího vytěžení (procesy *in situ*),
- kontaminovaná zemina se vytěží a zpracuje se přímo v kontaminované lokalitě podle charakteru a obsahu kontaminantů, zpravidla v mobilních dekontaminačních jednotkách (procesy on-site),

- vytěžená kontaminovaná zemina se odváží ke zpracování ve stabilním zpracovatelském závodě (procesy off-site).

Volba vhodného dekontaminačního procesu závisí na celé řadě faktorů, jako jsou:

- fyzikální mechanismy (distribuce kontaminujících materiálů v půdě, transportní jevy, vliv hydrodynamických podmínek),
- fyzikálně chemické mechanismy (adsorpce a desorpce kontaminantů),
- chemické mechanismy (zejména reakce mezi polutanty a vodou),
- biologické mechanismy (biotransformační procesy, výběr a množení jednotlivých mikroorganismů, toxicita kontaminantů).

Podle charakteru a množství kontaminantů, místních podmínek a požadavků na použití dekontaminované půdy se používají tyto postupy:

- tepelné způsoby,
- fyzikálně chemické způsoby (extrakce, stripování, flotace),
- biologické způsoby,
- solidifikační způsoby.

6.3.1 Tepelné způsoby

Z ekologického hlediska vyvstává závažná otázka. Je takto dekontaminovaná půda vlastně ještě půdou? Jaké jsou ekologické důsledky tepelné dekontaminace půdy? Ukázalo se, že nejzávažnější změny vyplývající ze spalování organické hmoty (nad 460 °C) jsou snížení pufrací a iontovýměnné kapacity, zvýšení obsahu těkavých sloučenin dusíku, mineralizace organických látek a vzrůst rozpustnosti některých kationtů ve vodě.

Vliv zahřívání na kvalitu půdy lze rozdělit do tří skupin:

- zahřívání do 220 °C,
- zahřívání na 220–460 °C,
- zahřívání nad 460 °C.

Při ohřevu do 200 °C dochází k úplné dehydrataci půdy, včetně tvorby gelu, přitom se však nijak výrazně nemění fyzikální parametry půdy, zvyšuje se obsah fosforu a amoniových iontů, zvyšuje se mobilita různých kationtů.

Při zahřívání na 220–460 °C se již spaluje organická hmota v půdě. Z toho důvodu je většina nutričních prvků, které původně tvořily komplexy s organickou hmotou, mineralizována a je snadno přístupná pro rostliny. V důsledku spalování organické hmoty se však začínají zhoršovat fyzikální a fyzikálně-chemické vlastnosti půdy.

Při zahřívání nad 460 °C dochází ke ztrátám OH skupin z jílu a k rozložení uhličitánů (karbonátů). Dochází k poškození krystalografické a prostorové struktury minerálních

součástí půdy, které nelze již žádným způsobem obnovit. Tyto chemické reakce způsobují velmi negativní změny, půda se tak stává prakticky nepoužitelnou pro pěstování rostlin. Zahřívání půdy za těchto teplot se proto považuje za mimořádně nebezpečné, a proto je nutné se mu v maximální možné míře vyhnout, jsou-li k dispozici alternativní dekontaminační metody.

Pro tepelnou dekontaminaci půd se často používají rotační pece, ve kterých lze zeminu ohřívat přímo či nepřímo, případně oběma způsoby. Tepelné dekontaminační technologie jsou nákladné, technicky náročné a mohou být doprovázeny emisemi nebezpečných látek.

6.3.2 Extrakční a frakční způsoby

Tyto procesy jsou založeny na převedení kontaminantů v půdě do plynného či kapalného promývacího média. Kontaminanty jsou však mnohdy přednostně sorbovány na jemnozrnných podílech půdy. Současné extrakční technologie využívají tento jev při dělení silně kontaminovaných jemnozrnných podílů od zbytků půdy. V důsledku toho však vzniká z půd obsahujících značný podíl jemnozrnných částic velké množství kalů. V současné době jsou extrakční technologie, společně s flotačními, jedinými vhodnými pro odstranění těžkých kovů. Extrakcí se zpravidla zpracovává vytěžená půda. Zbytky organického rozpouštědla se odstraňují z dekontaminované půdy vodní parou.

S extrakčními technologiemi *in situ* je dosud jen velmi málo praktických zkušeností.

Jiným, v praxi již používaným fyzikálním postupem, je odsávání půdního vzduchu. Tento způsob se používá pro odstraňování organických těkavých škodlivin, zejména ropných látek, z půdy přímo v místě znečištění (*in situ*) nad hladinou podzemní vody. V čištěné půdě se pomocí vakuových čerpadel vytváří podtlak. Za těchto podmínek přecházejí těkavé kontaminanty s relativně vysokou tenzí par do parní fáze a jsou společně s půdním vzduchem vynášeny na povrch, kde se zachycují na filtrech s aktivním uhlím. Pro zabránění průniku nežádoucího vzduchu do půdy z okolí je oblast vakuového čerpání pokryta vzduchotěsnou fólií.

6.3.3 Biologické postupy

Biologicky lze rozložit celou řadu organických látek. Proto jsou teoretické možnosti biologické dekontaminace půd značné. Prakticky však bylo dosud realizováno jen nevelké množství operací. Biologicky lze zpracovávat půdy technologiemi *in situ*, on-site, off-site a v bioreaktorech.

Organické látky se působením bakterií oxidují, výslednými produkty jsou v ideálním případě voda, oxid uhličitý a biomasa bakterií. Některé bakteriální kmeny jsou schopny odbourávat více typů organických látek, některé jsou vhodné pouze pro určité typy. Proto se v praxi často používají směsné bakteriální kultury. Snadno se bakteriálně odbourávají uhlovodíky, zejména alifatické, obtížněji fenoly a polyaromatické uhlovodíky.

V kontaminované půdě se v průběhu času vytvoří kmeny bakterií, které jsou schopny znečištění do značné míry odstranit (tzv. autochtonní bakterie). To je běžné např. u půdy kontaminované uhlovodíky v okolí ropných nalezišť. U čerstvých kontaminací, jako jsou různé havárie, je však třeba dodávat do půdy kultury kmenů pomnožených v bioreaktorech.

Velmi důležitým činitelem při biodegradčních procesech (zejména při procesech *in situ*) je přítomnost akceptorů elektronů (vzduch, peroxid vodíku, nitráty).

Biologické procesy jsou vhodné zvláště pro půdy, ve kterých není obsah kontaminantů příliš vysoký.

Uplatňují se především pro:

- dekontaminaci půdy vytěžené při stavebních pracích, která se musí zavázat na skládky,
- dodatečnou dekontaminaci půdy, ze které byly těkavé organické látky odstraněny aerací,
- odstranění organických látek z půdy v zastavěných plochách, avšak jen do poměrně malých hloubek,
- dekontaminaci půdy v případě, kdy jiné procesy by byly příliš nákladné.

Přednost biologických procesů spočívá v tom, že se jimi nenarušuje fyzikální a chemické složení půdy. Jejich nevýhodou je pomalost a do značné míry závislost na okolních podmínkách (teplota, vlhkost, přísun živin). Ve srovnání s ostatními procesy jsou však levné, zejména procesy *in situ*.

6.3.4 Solidifikační (stabilizační) technologie

Pro imobilizaci nebezpečných odpadů se tyto procesy používají v zahraničí již zhruba 25 let. V poslední době se tato technologie rozšířila rovněž na imobilizaci cizorodých látek v kontaminovaných půdách.

Imobilizace představuje soubor různých procesů, jejichž společným cílem je snížit vyluhovatelnost ekologicky škodlivých látek z odpadních materiálů. Imobilizace proto zahrnuje nejen fyzikální solidifikační procesy (pro zpomalení rychlosti vyluhování škodlivých látek), ale především procesy chemické stabilizace nebezpečných látek (které by měly úplně zabránit jejich vyluhování).

Nejpoužívanějšími pojivy pro imobilizaci nebezpečných kontaminantů v půdě jsou anorganické materiály, jako je hydraulický (portlandský) cement, vápno, prach z cementových pecí apod.

Stabilizační (solidifikační) procesy nabízejí poměrně levný způsob zpracování kontaminovaných zemín s cílem omezit na minimum vyluhování zejména těžkých kovů; zatím však není dostatečně známo chování toxických organických látek.

6.3.5 Nové dekontaminační technologie

Dnešní dekontaminační technologie však již mnohdy neodpovídají moderním požadavkům na čistotu dekontaminované půdy, a proto se vyvíjejí nové postupy. Předpokládá se, že více než čtvrtinu kontaminovaných půd nelze současnými dekontaminačními technologiemi vyčistit. Z nových technologií se ukazují slibnými elektrodekontaminace, dechlorační technologie, pěnová flotace, extrakce s komplexujícími činidly, plazmové reaktory a některé další. Úspěšné pokusy v zahraničí naznačují, že dekontaminace na elektrokinetickém principu, založená na pohybu nabitých částic mezi dvěma elektrodami, by se mohla prakticky uplatnit pro odstranění těžkých kovů z půd.

Zajímavé jsou i výsledky fytoremediace, využívající vysoké akumulční schopnosti některých rostlin přijímat rizikové prvky, zvláště kovy. Možnost snížit obsah rizikových prvků v půdách tímto způsobem je velmi slibná, bohužel účinná většinou jen při vyšší koncentraci rizikového prvku v půdách. Hraniční povolené koncentrace v půdách jsou téměř vždy mnohem nižší. Dalším problémem je dlouhá doba k dosažení očekávaného výsledku i potíže se spalováním kontaminovaných rostlin.

6.4 Samočištění půdy

Stejně jako existuje samočištění vod, obrovský rozkladný potenciál půdního mikroedafonu, podpořený ještě zkoncentrováním polutantů na aktivním povrchu půdních koloidů, umožňuje ještě rozsáhlejší proces samočištění půd. Žel, jen pro organické polutanty, které využívají půdní mikroorganismy, třeba až po určité adaptaci, jako energetický substrát. Podmínkou je, aby v takové půdě existovaly téměř ideální podmínky pro rozvoj mikrobiálního života, hlavně rovnováha mezi vodou a vzduchem v půdě, příznivá půdní reakce a na počátku přítomnost velkého množství značně labilních organických látek, které podpoří silné pomnožení mikroedafonu. V pozdějších fázích už přísun této labilní frakce není nutný, je spíše škodlivý, protože k destrukci organických polutantů přistoupí půdní mikroedafon až v okamžiku energetické nouze. Jinak by pochopitelně dal přednost labilní, lehce přístupné organické frakci a na polutanty, které se obtížně rozkládají, anebo dokonce mikroorganismům škodí, by se neadaptoval.

Schopnost adaptace je neuvěřitelná, půdní mikroorganismy jsou při využití výše popsaného priming-efektu (tj. schopnosti adaptovat se na dané podmínky) schopny rozkládat i organické látky velmi perzistentní, dokonce i fenoly a kresoly, které od 19. století slouží jako dezinfekční prostředky k ničení bakterií.

Mechanismus mikrobiálního rozkladu po předchozím zkoncentrování škodlivé látky na částicích půdních sorbentů je jedním z hlavních detoxikačních postupů likvidace reziduí organických pesticidů v půdách a umožňuje vlastně použití mnohých nebezpečných látek v praktické ochraně rostlin.

Za samočisticí proces lze považovat v půdách i ireverzibilní sorpci kovových kationtů frakcí vysokomolekulárních huminových kyselin. Tyto komplexy jsou vlastně chemisorpční, ve vodě nerozpustné a půdní roztok se tak očišťuje. Žel, nižší huminové kyseliny se chovají stejně jako fulvokyseliny a s kovy při obvyklém půdním pH vytvářejí velmi mobilní a rostlinám přístupné komplexy, často chelátové povahy. Dochází tak někdy k směšným paradoxům: např. hnojivo EKOHUM ze severočeských kapucínů s vysokým obsahem huminových kyselin mělo půdy očišťovat od mobilních těžkých kovů, jak plyne už z názvu hnojiva. Ve zkouškách se však ukázalo, že naopak těžké kovy v půdě velmi mocně mobilizuje a významně zvyšuje jejich obsah v rostlinách. Imobilizační efekt vysokomolekulární frakce huminových kyselin je také příčinou faktu, že např. nizozemské půdy s vysokým obsahem Cd dávají naprosto nekontaminovanou produkci a naše české půdy s mimořádně nízkým obsahem kadmia naopak obsah tohoto kovu v produktech podporují ve zvýšené, hygienicky nepřijatelné míře, ačkoliv poměr huminových kyselin k fulvokyselinám u obou pokusných půd je prakticky stejný. Tento jev také umožňuje nizozemským zemědělcům používat severoamerické fosfáty ke hnojení půd, jejichž obsah Cd by pro naše české země byl likvidační.

6.4.1 Rozdílná funkce primární půdní organické hmoty a humusu při samočištění půdy, kontaminaci a dekontaminaci půd

Současná pedologie i agrochemie vyjadřuje často pojmem „humus“ veškerou organickou půdní hmotu a míru jejího množství v půdě vyjadřuje % C_{ox} , tj. na mokré cestě oxidovatelného uhlíku (ISO 14235) nebo % C_{org} , tj. uhlíku v půdě, který lze převést na CO_2 při spalování v proudu plynu obsahujícího kyslík (ISO 10694) v přístrojích pro elementární analýzu či při speciální instrumentaci. ÚKZUZ výjimečně počítá C_{org} ze ztráty žíháním při 550 °C. Obsah humusu se ze zjištěného obsahu C vypočítává násobením faktorem 1,724. Předpokládá se zcela nesprávně, že huminová kyselina je jen jedna (!) a že má 58 % C, jak se domnívali chemici fy. MERCK již před sto lety, kteří pro analytiku připravili standard Acidum humicum Merck z kompostu. Dnes víme, že humusových kyselin i fulvokyselin jsou snad stovky, možná tisíce, neumíme je izolovat, jen dělit do frakcí podle intervalů relativní molekulové hmotnosti gelovou chromatografií na sephadexech.

Organickou půdní hmotu musíme dělit přinejmenším na dvě základní frakce, na primární organickou půdní hmotu (rozloženou či nerozloženou) a humus (viz kap. 6.1.1). Při samočištění půdy, při dekontaminaci organických polutantů se uplatňuje jedině primární organická půdní hmota, zajišťující energeticky množení destruentů v půdě tím více, čím je labilnější. Humus se uplatňuje jen zkoncentrováním molekul polutantů z půdního roztoku.

Naopak při imobilizaci rizikových kovů v půdě se uplatňuje jedině humus, a to svojí frakcí s nejvyšší molekulovou hmotností. Primární organická hmota jako zdroj fulvokyselin a nižších huminových kyselin mobilitu kovů v půdě naopak zvyšuje. Proto představa, že půdy dekontaminujeme od kovových iontů intenzivním organickým hnojením, jak se často tvrdí, je zcela nesmyslná.

Literatura k dalšímu studiu

Vědecké časopisy:

Plant, Soil and Environment (ČAZ Praha)

Soil Research (VÚMOP Praha – Zbraslav)

Soil Biology & Biochemistry

Oecologia

Environmental Engineering and Management Journal

Geoderma

Plant and Soil

Pedosphere

Journal of Soil Science Society of America

Biogeochemistry

Canadian Journal of Soil Science

Agriculture Ecosystems & Environment

Knihy:

CHESWORTH, W.: Encyclopedia of Soil Science. Dordrecht (The Netherlands), Springer, 2008, 902 pp. (ISBN 978-1-4020-3994-2).

COLEMAN, D.C., CROSSLEY, D. A., HENDRIX, P. F.: Fundamentals of Soil Ecology, 2nd Ed., Acad. Press, <http://www.amazon.com/>, 2004, 408 pp. (ISBN-10: 0121797260, ISBN-13: 978-0121797263).

HILLEL, D.: Introduction to Environmental Soil Physics. Acad. Press, <http://www.amazon.com/>, 2003, 494 pp. (ISBN-10: 0123486556, ISBN-13: 978-0123486554).

HILLEL, D.: Soil in the Environment. Acad., <http://www.amazon.com/>, 2007, 320 pp. (ISBN-10: 0123485363, ISBN-13: 978-0123483666).

7. BIOGEOCHEMICKÉ CYKLY

Země jako planeta je od svého vzniku vystavena cyklům - zejména rotaci kolem své osy a oběhu kolem Slunce. Jako odezva na tyto cykly probíhají i cyklické změny v biosféře - např. u rostlin během dne dominuje fotosyntéza nad respirací, zatímco během noci je situace opačná. Obdobně je tomu u cyklu léto - zima.

U mnoha jevů má lidstvo dosud málo informací pro kvalifikované posouzení, zda pozorované rizikové změny ŽP jsou důsledkem lidské činnosti, či zda jde o průběh cyklů, které dosud podrobněji neznáme. Nejzřetelněji se tyto střety názorů projevují kolem globálního oteplování.

Údaje této kapitoly propojují dílčí informace z kapitol 4, 5 a 6 o jednotlivých složkách ŽP do globálních biogeochemických cyklů. Je třeba upozornit, že uváděné číselné údaje o rezervoárech a tocích vody a základních prvků představují soudobý nejpravděpodobnější odhad a s rozvojem poznání mohou být korigovány. Proto se některé z nich mohou lišit i od hodnot uvedených v předchozích kapitolách a převzatých z jiných zdrojů.

7.1 Globální cyklus vody

Údaje uvedené na **obrázku 7.1** navazují na informace z úvodní části kapitoly 5. Co do hmoty určité chemické látky je koloběh vody největší. Přenosem latentního (výparného, kondenzačního) tepla získaného kolem rovníku se koloběh vody významně podílí na ohřívání oblastí vyšších zeměpisných šířek.

Obr. 7.1 Globální cyklus vody. Rezervoáry i roční toky jsou udány v miliardách tun (km^3). [SCHLESINGER, 1991]

Průměrné roční srážky na celé Zemi jsou kolem 700 mm (tj. $700 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$). Z povrchu moří a oceánů se za stejnou dobu odpaří průměrně 1000 mm, avšak značně nerovnoměrně, kolem rovníku asi čtyřikrát více než z polárních moří. Vodní páry však v atmosféře setrvávají jen krátce, takže obsah vody v globální atmosféře v určitém okamžiku odpovídá jen asi 3 mm

srážek. Srážky nad pevninou jsou vyšší než evapotranspirace, takže asi třetina vody se vrací do moří řekami. I zde však existují podstatné rozdíly - odtok z deštných pralesů představuje až 50 % srážek, zatímco ze stepí není prakticky žádný.

Přestože zůstává řada nejasných faktorů, předpokládá se při vývoji skleníkového efektu tání polárních ledovců a vlhčí počasí s intenzivnějším odpařováním a evapotranspirací než na obrázku 7.1, avšak nerovnoměrně rozložené. Pro mírný pás severní polokoule se předpokládá snížení srážek.

V současné době jsme asi uprostřed doby meziledové, která by měla trvat asi do konce 12. tisíciletí.

7.2 Globální cyklus uhlíku

Ze schématu globálního koloběhu uhlíku na **obrázku 7.2** je zřejmé, že největší toky uhlíku jsou mezi atmosférickým CO₂ na jedné straně a suchozemskou vegetací a oceány na straně druhé. Průměrná doba setrvání CO₂ v atmosféře je asi 3 roky, pak vstoupí do fotosyntézy, či se rozpustí ve vodě.

Obr. 7.2 Globální cyklus uhlíku. Údaje v rezervoárech i roční toky jsou v miliardách tun. [SCHLESINGER, 1991]

V globálním měřítku jsou asi dvě třetiny suchozemské vegetace v oblastech s růstem jen po část roku a jen třetina ve vlhkých tropech. Důsledky nevyrovnané fotosyntézy v průběhu roku se výrazněji projevují na severní polokouli, u níž proto dochází k výraznějšímu kolísání obsahu CO₂ v ovzduší během vegetačních cyklů. Na jižní polokouli je mírnější kolísání způsobeno především výměnou CO₂ mezi atmosférou a oceány. Současná průměrná koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře je 380 ppm (0,038 % obj.).

Spalováním fosilních paliv se do atmosféry dostává ročně asi 5 miliard tun uhlíku. Pokud by veškerý CO₂ zůstal v atmosféře, roční nárůst by činil 0,7 % relat. Skutečnost je však asi 0,4 % relat. (1,5 ppm), takže kolem 40 % se zřejmě rozpouští v oceánech (to je rozdíl

2 miliard tun na obr. 7.2). Střední doba setrvání CO₂ ve vodách oceánů by byla asi 6 let, ale protože dochází k mísení s vodou z hloubek, je skutečná doba podstatně delší - asi 350 let. Objevují se názory, že kapacita oceánů rozpouštět oxid uhličitý je nižší a nemalá část CO₂ je uložena v dosud neznámých rezervoárech. Tyto údaje jsou zřejmé z bilance vyjádřené v miliardách tun uhlíku za rok:

$$\begin{array}{ccccccccc}
 5 & + & 1,8 & = & 3 & + & 1,6 & + & 2,2 \\
 \text{spalování fosilních} & & \text{likvidace vegetace} & & \text{nárůst CO}_2 & & \text{rozpouštění CO}_2 & & \text{neznámé} \\
 \text{paliv} & & \text{(zejména deštných} & & \text{v atmosféře} & & \text{v oceánech} & & \text{rezervoáry} \\
 & & \text{pralesů)} & & & & & &
 \end{array}$$

Je možné, že rostoucí koncentrace CO₂ v atmosféře vede ke zvýšení intenzity fotosyntézy a tím ke zvýšení globální fixace CO₂ v rostlinách. Průměrná doba zadržení oxidu uhličitého v terestrické vegetaci je asi 9 let, průměrná doba mineralizace uhynulých biologických materiálů je kolem 25 let.

Analýza plynů uzavřených v antarktickém ledu během 160 tisíc let zjistila kolísání koncentrací CO₂ mezi 200 až 280 ppm. Během posledních 200 let se však lidskou činností koncentrace CO₂ zvýšila z 270 na 380 ppm, tj. o asi 30 %. Je pravděpodobné, že biogeochemický systém Země nemá dostačující tlumivou kapacitu vyrovnat se s tak rychlými změnami.

Údaje o methanu a oxidu uhelnatém byly uvedeny v kapitolách 4.3.2 a 4.3.1. Podíl CO na globálním cyklu uhlíku je jen malý.

7.3 Globální cyklus kyslíku

Přehled globálního koloběhu kyslíku je uveden na **obrázku 7.3**.

Obr. 7.3 Globální cyklus kyslíku. Údaje o rezervoárech a ročních tocích jsou v milionech tun. [SCHLESINGER, 1991]

Z geologického hlediska je současný obsah molekulárního kyslíku O_2 výsledkem dynamické rovnováhy mezi jeho tvorbou fotosyntézou a spotřebou na respiraci. Na rozdíl od uhlíku lidstvo svými činnostmi neovlivňuje obsah O_2 v atmosféře, který činí asi $1,2 \cdot 10^{15}$ tun.

Asi 14 % kyslíku, který ročně vstupuje do reakcí, se spotřebuje na nitrifikaci NH_4^+ v půdách, asi 4 % na oxidaci methanu.

7.4 Globální cyklus dusíku

Jak bylo podrobněji rozvedeno v předešlých kapitolách, existuje řada biochemických přeměn sloučenin dusíku v rozpětí oxidačních stupňů -3 (amoniak) až $+5$ (dusičnany). Dusík často limituje čistou primární produkci jak na souši, tak v mořích.

Obrázek 7.4 uvádí pravděpodobné toky sloučenin dusíku. K tomu je třeba doplnit údaje o jeho hlavních rezervoárech:

atmosféra	$3,9 \cdot 10^{15}$ t,
půdní organická hmota	$9,5 \cdot 10^{10}$ t,
suchozemská biomasa	$3,5 \cdot 10^9$ t.

Obr. 7.4 Globální cyklus dusíku. Roční toky jsou v milionech tun N. [SCHLESINGER, 1991]

Při vysokých teplotách a tlacích za blesků dochází k reakcím mezi N_2 a O_2 . Odhady množství takto „aktivovaného“ dusíku se pohybují od 20 do 100 milionů tun ročně. Ve značném rozsahu kolísají i odhady fixace dusíku - jako medián se udává 140 milionů tun ročně, což je asi 10 kg N na ha souše za rok. To je podstatně více, než představuje abiotická fixace. Obě formy fixace dohromady kryjí jen asi 12 % roční potřeby dusíku pro rostliny - zbytek je doplňován vnitřním cyklem a rozkladem detritu v půdě.

Vliv lidských činností na globální cyklus dusíku je významný:

- hnojivy se vnáší asi 80 milionů tun N ročně,
- z provozu motorových vozidel se fixuje 40–60 milionů tun N ročně a vznikající oxidy dusíku NO_x jsou po oxidaci vymývány jako kyselé deště především na souš; N_2O je účinným skleníkovým plynem.

Fixace vzdušného dusíku terestrickou vegetací činí ročně 160–250 milionů tun. Řeky odnášejí do oceánů jen asi 36 milionů tun ročně, zbytek se vrací do atmosféry denitrifikací v půdách, mokřadech a zčásti také lesními požáry. Zatímco pro souš představuje odnos dusíku řekami do oceánů jen menší podíl, pro oceány je tento vstup významný a činí téměř třetinu: dalších asi 30 milionů tun N vstupuje biologickou fixací a asi 50 milionů tun srážkami.

Průměrná doba setrvání N_2 v atmosféře je mimořádně vysoká, desítky milionů let, protože oxidace působením blesků i biologickou fixací představují jen nepatrný podíl z celkového množství. V mořích je tato doba asi 8000 let.

Další informace o koloběhu dusíku v přírodě lze získat z časopisu *Vesmír*, 86 (6), 2007: 366-367 a na adrese <http://sweb.cz/ospraha/geologie/N.htm>.

7.5 Globální cyklus fosforu

Koloběh fosforu je ve srovnání s cykly ostatních uvedených prvků mimořádný tím, že fosfor netvoří významnější plynné sloučeniny (redoxní potenciál půd je pro tvorbu fosfanu PH_3 příliš vysoký). Málo významný je rovněž přenos fosforu ve formě prachu z půd a kapének mořské vody ovzduším.

Na rozdíl od globálního cyklu uhlíku nejsou u fosforu významné mikrobiální přeměny. Fosfor v půdě pochází především ze zvětrávání fosfátů vápenatých a rostliny využívají především recyklující fosfor vázaný v organické formě (srovnej kap. 6).

Schéma koloběhu fosforu je uvedeno na **obrázku 7.5**.

Největší tok fosforu představují řeky, které do oceánů ročně odnášejí asi 21 milionů tun P, z toho jen kolem 1 milionu tun v rozpuštěné formě, ostatní jako součást pevných částic. Tento tok se poněkud zvyšuje v důsledku silící vodní eroze, intenzivnějšího hnojení fosforečnými hnojivy a rostoucího použití pracích a mycích prostředků, do nichž jsou fosfáty přidávány jako změkčovadla vody.

Mimořádně velká množství fosforu jsou uložena v sedimentech na dně moří a oceánů. Tohoto původu jsou i těžena ložiska fosfátů.

Obr. 7.5 Globální cyklus fosforu. Rezervoáry i roční toky jsou udávány v milionech tun P. [SCHLESINGER, 1991]. Symbol (d) znamená rozpuštěný (dissolved), (p) ve formě pevných částic (particles).

7.6 Globální cyklus síry

Síra se do prostředí geologicky dostávala zvětráváním vyvěřelin, v nichž je přítomna převážně jako pyrit FeS_2 . Odhadované rezervoáry síry na zemském povrchu a v jeho blízkosti jsou uvedeny v **tabulce 7.1**.

Tab. 7.1 Rezervoáry síry [SCHLESINGER, 1991]

Rezervoár	Biliony tun S
Oceány a moře	1280 ± 55
Podmořské horniny a sedimenty	2375 ± 820
Sedimentární horniny	7800 ± 1700
Sladké vody	$0,003 \pm 0,002$
Led	$0,006 \pm 0,002$
Atmosféra	3,6
Organická hmota celkem	5,62 (v miliardách tun S)
z toho: suchozemská vegetace	0,6
mořské rostliny	0,02
detrit	5,0

Síra se vyskytuje v prostředí v oxidačních stupních od -2 (sulfidy) po +6 (sírany). Obdobně jako u dusíku jsou mikrobiální redukce síranů v anaerobním prostředí a oxidace redukovaných forem síry (zejména sulfanu a sulfidů) v aerobním prostředí hnacím motorem globálního cyklu síry, který je uveden na **obrázku 7.6**.

Obr. 7.6 Globální cyklus síry. Roční toky jsou uvedeny v milionech tun S. [SCHLESINGER, 1991]

Průměrná doba setrvání sirných plynů v atmosféře je krátká a jejich obsah je proto nízký. Roční toky síry jsou však srovnatelné s toky dusíku. Mnoho údajů obrázku 7.6 představuje odhady s omezenou mírou spolehlivosti. Navíc např. občasné velké erupce sopek vnášejí do atmosféry taková množství SO_2 a H_2S , jaká značně ovlivní roční bilanci. (Pro podrobnější údaje viz DESHLER, T.: *Atmospheric Research*, 90 (2-4), 2008: 223-232).

Z biogenních plynů jde především o produkci mokřadů a anaerobních půd - sulfan, dimethylsulfid a karbonylsulfid COS, z moří dimethylsulfid. Ten má v ovzduší velmi krátkou životnost - je zoxidován na síran během asi 24 hodin.

Převládá názor, že obsah síranů v tocích se během industriální éry zvýšil v důsledku řady lidských činností.

Člověk zasahuje do globálního cyklu síry v mimořádném rozsahu: roční uvolňování síry ze zemského povrchu přibližně zdvojnásobil. Důsledkem rozsáhlého spalování fosilních paliv jsou mj. kyselá deště.

7.2 Globální cyklus chloru

Chlor je pokládán za dvacátý nejhojněji se vyskytující prvek na Zemi. Z jeho produkce se asi 70 % spotřebuje na výrobu chlorovaných organických sloučenin, 20 % na bělení papíru a textilií, na dezinfekci pitné vody a jiných materiálů a 10 % na výrobu anorganických sloučenin chloru.

Vedle zemské kůry jsou největším rezervoárem chloru oceány: odhad činí $26 \cdot 10^{15}$ tun. Chlor ve formě chloridů je tu prakticky neomezeně stabilní. V atmosféře se vyskytuje zejména ve formě HCl a chloridu amonného. Jeho původ je jak přírodní (vulkanická činnost, vodní tříšť z moří, přírodní požáry), tak z lidských činností (spalování uhlí, odpadů a biomasy). Kvantitativní odhady u těchto zdrojů dost kolísají, vesměs se každý z nich pohybuje v jednotkách milionů tun HCl za rok.

Následující číselné údaje o tocích chloru (v milionech tun za rok) jsou převzaty z časopisu *Vesmír*, 86 (4), 2007: 230-231:

z oceánů do troposféry	6030 (téměř vše z mořské soli)
z troposféry na zemský povrch	6030 (z toho 99,3 % do oceánu)
ze zemské kůry do sladkých vod	175
z pedosféry do sladkých vod	45

Zajímavý je rychlý nárůst počtu přirozených chlorovaných organických sloučenin. V roce 2000 jich bylo známo již téměř dva tisíce, zatímco o třicet let dříve jen asi třicet. Byly izolovány z mnoha živých organismů – od bakterií po vyšší živočichy.

Podrobnější údaje:

WINTERTON, N.: Chlorine: the only green element – towards a wider acceptance of its natural cycles. *Green Chemistry*, 2 (2), 2000: 173-225.

8. DOPLŇUJÍCÍ A POMOCNÉ ÚDAJE

8.1 Anglicko-český terminologický slovníček

Do tohoto slovníčku zařazujeme termíny, které se často vyskytují v literatuře environmentální chemie a analýzy, příp. v obrázcích uvedených v tomto skriptu v anglickém originálu. Neuvádíme takové, které se od termínů používaných v češtině liší jen pravopisem a jsou tedy srozumitelné (např. colloid, hydrolysis, accumulation atp.).

Připomínáme, že existuje specializovaný pětijazyčný slovník Seidel, E. - et al.: *Anglicko-nemecko-francúzsko-rusko-slovenský slovník Ochrana a tvorba životného prostredia*, Alfa Bratislava a Verlag Technik Berlin, 1990, který obsahuje asi 11500 hesel a *Anglicko-český a česko-anglický slovník ekologie a životního prostředí*, Lexicon Pragensis, Praha, 1998, zahrnující téměř 20 tisíc hesel.

A boveground	nadzemní
acid fog	kyselá mlha
acid rain	kyselý déšť
acidity	kyselost
aerial plant mass	nadzemní rostlinná hmota
air pollution	znečištění ovzduší
alkalinity of water	alkalita vody
altitude (above sea level)	(nadmořská) výška
ambient (temperature...)	okolní, vnější (teplota apod.)
ambient ozone	přízemní ozon
anion exchanger	iontoměnič aniontů
annual	roční
aquatic chemistry	chemie vody
asbestos	asbest
assay	laboratorní test, testování
assessment	(z)hodnocení, posouzení
atmospheric chemistry	chemie ovzduší
atomic mass	atomová hmotnost
availability	využitelnost
average	průměr
B ackground	pozadí
bicarbonate hardness	hydrogenuhličitanová tvrdost (vody)
bilayer	dvojvrstva
biochemical oxygen demand (BOD)	biochemická spotřeba kyslíku (BSK)
bioremediation	biologická náprava, obnova
bond	vazba
bottom	dno
budget	bilance (sloučeniny, energie apod.)
buffering capacity	tlumivá kapacita
burial	trvalé uložení (pohřbení)

Carbon dioxide
carbon monoxide
carcinogenic agents
carrier
cation exchange capacity
change
charge
chelating agent
clay
clean
cleavage
cloud
coal
combustible substance
compartment of the environment
complexing agent
compound
condensation nucleus (*pl. nuclei*)
copper
covalent bond
crop

Damage

decay
decay of radionuclides
decomposition
deforestation
desert
desertification
determination
dietary
dietary intake
disposal
dissolved
distance
distribution coefficient
dose
double bond
downstream
dry deposition
dry matter
duration
dust

Earth

earth crust
electron-capture detector
endogenous
equilibrium
erosion

oxid uhličitý
oxid uhelnatý
karcinogenní látky
nosič
kationtovýměnná kapacita
změna
náboj
chelátotvorná látka
jíl
čistý
štěpení (např. vazby)
mrak
uhlí
hořlavina
složka prostředí
komplexotvorná látka
sloučenina
kondenzační jádro
měď
kovalentní vazba
plodina

poškození, škoda
rozpad, rozklad
rozpad radionuklidů
rozklad
odlesňování
poušť
přeměna v poušť
stanovení (analytické)
potravní
příjem potravou
odstranění, zneškodnění, likvidace
rozpuštěný
vzdálenost
rozdělovací koeficient
dávka
dvojná vazba
po proudu, po řece
spad, suchá depozice
sušina
trvání, délka, doba
prach, smetí

Země

zemská kůra
detektor elektronového záhytu
vnitřní
rovnováha, rovnovážný
eroze, rozrušení

estimate
evaporation
exogenous
exposure

odhad
odpařování, vypařování
vnější
expozice (čemu)

Fallout
feedback
fertiliser
flame
flammable
flash point
fly ash
food chain
fossil fuels
freshwater
fuel
fulvic acid
fume
fumes
functional groups

spad
zpětná vazba
hnojivo
plamen
hořlavý
teplota vznícení
létavý popílek
potravní řetězec
fosilní paliva
(sladká) voda, sladkovodní
palivo
fulvokyselina
kouř, dým
výpary
funkční skupiny

Gamma radiation
genus (*pl.* genera)
grassland
greenhouse effect
greenhouse gas
gross primary production
groundwater

gama záření
rod
louka, pastvina
skleníkový efekt
skleníkový plyn
hrubá primární produkce
podzemní voda

Half-life
harvest
hazardous substance
health risk assessment
heavy metal
high performance liquid chromatography
humic acid
humidity
hydration of colloids
hydrocarbon
hydrogen sulphide

poločas (životnosti)
sklizeň
nebezpečná látka
posouzení zdravotního rizika
těžký kov
vysokoúčinná kapalinová chromatografie
huminová kyselina
vlhkost
hydratace koloidů
uhlovodík
sulfan, sirovodík

Igneous rock
ignitable
incineration
income
indoor
inflammable
input
ionising radiation
irreversible reaction

vyvřelá hornina
zápalný
spálení
vstup, příjem
vnitřní, uvnitř budovy
nehořlavý
vstup, příjem
ionizující záření
nevratná reakce

L andfill	skládka
layer	vrstva
lead	olovo
leachate	to, co vyluhovalo, výluh
leaching	vyluhování
level	hladina, úroveň
lightning	blesk
lime	vápno
limestone	vápenec
liming	vápnění
liquid	kapalina, kapalný
litter	odpadky, hnůj
litterfall	opad (rostlin)
long-term	dlouhodobý
loss	ztráta
M agnification	zvětšení, obohacení (= zvýšení koncentrace)
mammal	savec
marine	mořský
mass spectrometry	hmotnostní spektrometrie
matrix (<i>pl.</i> Matrices)	matrice, analyzovaný materiál
measurement	měření
mercury	rtuť
minimization	minimalizace
moisture	vlhkost
municipal incinerator	spalovna tuhého komunálního odpadu
municipal wastewater	komunální odpadní voda
N et primary production	čistá primární produkce
nitric oxide	oxid dusnatý
nitrogen dioxide	oxid dusičitý
nitrous oxide	oxid dusný
noble gases	vzácné plyny
nutrient	živina
nutrient-use efficiency	účinnost využití živin
O ccupational	způsobený povoláním
occurrence	výskyt
organic matter	organická hmota
origin	původ
outgoing	odtok, odchod
output	výdej
oxidisable	oxidovatelný
ozone layer destruction	narušování ozónové vrstvy
ozone shield	ozónový štít
P article	částice
partition coefficient	rozdělovací koeficient
peatbog, peatland, peatery	rašeliniště

penetration
plant
plasticiser
poison
pool
potassium
precipitation(s)
prediction

Quantitation

Radiation budget

rainfall
ratio
recovery
relationship (between)
release from
release to the environment
removal
replacement
residence time
retention
reversible
runoff

Salinity

sample
sampling
scavenge free radicals
sedimentary rock
sewage
sewage treatment
short-term
single bond
sink of pollutant
site
sludge
softening of water
soil
soil solution
solar flux
solubility
solvent
source of pollution
space
stack gases
subsoil
sulphur dioxide
sunlight
surface

pronikání
rostlina, výrobní závod
změkčovadlo, plastifikátor
jed
rezervoár
draslík
srážení, srážky
odhad, předpověď

stanovení (analytické)

bilance záření
déšť, dešťové srážky
poměr
obnova, zotavení, výtěžek reakce
vztah (mezi)
uvolňování z
uvolňování do prostředí
odstranění
nahrazení
doba zdržení, setrvání
zadržování, zadržení
vratný
odtékající dešťová voda

slanost, zasolení
vzorek
vzorkování
„lapat, zhášet“ volné radikály
usazenina (hornina)
odpadní vody
čistění odpadních vod
krátkodobý
jednoduchá vazba
místo, kde je polutant dlouhodobě zachycen
místo, plocha, lokalita
kal, usazená špína
změkčování vody
půda
půdní roztok
sluneční tok
rozpustnost
rozpouštědlo
zdroj znečištění
(kosmický) prostor
komínové plyny
podpovrchová vrstva půdy
oxid siřičitý
sluneční světlo, svit
povrch

surfactant
sustainable development

tenzid, detergent, saponát
udržitelný rozvoj

Temperature
terrestrial
tetraethyllead
threshold
tin
topsoil
toxicant
trace elements
triple bond
turbidity

teplota
suchozemský, terestrický
tetraethylolovo
mez, práh
cín
povrchová vrstva půdy
jedovatá, škodlivá látka
stopové prvky
trojná vazba
zákal

Ultraviolet radiation
unit
Universe
unsaturated
uptake of nutrients
utilisation

ultrafialové záření
jednotka (rozměr)
vesmír
nenasycený
příjem živin
využití

Vapour
visible
volatile
volatilisation
volcanic eruption

pára
viditelný
těkavý
těkání, vytěkání
sopečná erupce

Warming
waste
waste treatment
waterlogged soil
wavelength
watershed
weather
weathering
wet fall
wetland

oteplování
odpad
zpracování, čištění odpadů
zamokřená půda
vlnová délka
povodí
počasí
zvětrávání
srážky, mokré depozice
mokřad

Yield

výtěžek, výnos, sklizeň

Zero
zero point of charge

nula
isoelektrický bod

8.2 Doplnkové a pomocné tabulky

Tab. 8.1 Násobící předpony používané v systému jednotek SI

Předpona	Symbol	Násobek	Jazykový původ	Předpona	Symbol	Násobek	Jazykový původ
deka	dk	10^1	řecké deka=deset	deci	d	10^{-1}	lat. decimus=desetina
hekto	h	10^2	lat. hekaton=sto	centi	c	10^{-2}	lat. centum=sto
kilo	k	10^3	řecké chilioi=tisíc	mili	m	10^{-3}	lat. mille=tisíc
mega	M	10^6	řecké mega=veliký	mikro	μ	10^{-6}	lat. micro=malý
giga	G	10^9	řecké gigas=obří	nano	n	10^{-9}	lat. nanus=maličký, trpasličí
tera	T	10^{12}	řecké monster=kolosální	piko	p	10^{-12}	špan. pico=kousek
peta	P	10^{15}	řecké pente=pět	femto	f	10^{-15}	dánsko-norské femten=patnáct

Tab. 8.2 Převody základních metrických a britských jednotek

Veličina	Převody	Doplňující údaje
Hmotnost	1 kg=2,205 lb (libra, <i>pound</i>) 1 lb=0,454 kg	1 lb=16 oz (unce, <i>ounce</i>) 1 <i>hundredweight</i> (cwt)=112 lb
Plocha	1 ha=2,471 ac (akr, <i>acre</i>) 1 ac=0,405 ha	1 ac=4840 yd ² (<i>square yards</i>)
Hmotnost na plochu	1 kg.ha ⁻¹ =0,892 lb ac ⁻¹ 1 lb ac ⁻¹ =1,121 kg.ha ⁻¹	
Délka	1 m=1,094 yd (<i>yard</i>) 1 yd=0,914 m 1 cm=0,394 in (palec, <i>inch</i>) 1 in=2,54 cm	1 yard=3 stopy (<i>feet</i>)=36 palců (in)
Objem	1 l=0,220 gal (galon, <i>gallon</i>) 1 gal=4,546 l	1 gallon=8 pint
Přepočty °C a °F (Fahrenheita)	$t_C = 5/9 (t_F - 57,6)$ $t_F = 9/5 (t_C + 32)$	

Tab. 8.3 Některé kvantitativní údaje o složkách životního prostředí (podle YENA, 2005)

Plocha kontinentů (souše)	$1,49 \cdot 10^6 \text{ km}^2$
Plocha moří a oceánů	$3,61 \cdot 10^6 \text{ km}^2$
Průměrná nadmořská výška pevniny	875 m
Průměrná hloubka moří a oceánů	3794 m
Průměrná tloušťka litosféry pevniny	35 m
Hmotnost atmosféry	$5,14 \cdot 10^{15} \text{ t}$
Hmotnost biosféry	$1,15 \cdot 10^{13} \text{ t}$
Hmotnost živých organismů v biosféře	$3,6 \cdot 10^{11} \text{ t}$

ZÁKLADNÍ CITOVANÁ LITERATURA

FRANCIS, B.M.: Toxic Substances in the Environment. New York, J. Wiley & Sons, 1994, 360 pp. (ISBN 0-471-50781-4).

KALAČ, P., TRÍSKA, J.: Chemie životního prostředí. Skriptum ZF JU v Č. Budějovicích, 1998, 147 s. (ISBN 80-7040-325-X).

MANAHAN, S.E.: Environmental Chemistry. 6th ed. Boca Raton, FL, Lewis Publ., 1994, 811 pp. (ISBN 1-56670-088-4).

MANAHAN S.E.: Fundamentals of Environmental Chemistry. 3rd ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 2009, 1233 pp. (ISBN 978-1-4200-5267-1).

METCALFE C.D.: Environmental Toxicology. ES-370. University of Peterborough, Ontario, Canada (učební text, nedatováno).

PITTER, P.: Hydrochemie. Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2009, 568 s. (ISBN 978-80-7080-701-9).

SCHLESINGER, W.H.: Biogeochemistry. An Analysis of Global Change. San Diego, Acad. Press, 1991, 443 pp. (ISBN 0-12-625157-6).

ŠVEC, F.: Člověk a prostředí. Praha, Avicenum, 1982, 301 s.

YEN T.F.: Environmental Chemistry: Chemistry of Major Environmental Cycles. London, Imperial Coll. Press, 2005, 619 pp. (ISBN 1-86094-474-4).