



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně
Fakulta životního prostředí

Chemie životního prostředí

Tomáš Loučka

Ústí nad Labem
2014



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Název: Chemie životního prostředí
Autor: doc. Ing. Tomáš Loučka, CSc.
Vědecký redaktor: Ing. Václav Synek, Ph.D.
Recenzenti: Dr. Ing. Pavel Kuráň, Ph.D.
Ing. Jan Leníček

© **Nakladatel:** Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Fakulta životního prostředí

Tato publikace vznikla v rámci projektu OPVK EnviMod – Modernizace výuky technických a přírodovědných oborů na UJEP se zaměřením na problematiku ochrany životního prostředí.

Reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/28.0205

Neprodejný výtisk

ISBN 978-80-7414-751-7 (brož.)

ISBN 978-80-7414-840-8 (online: pdf)

Předmluva

Předkládaná učebnice je určena zejména studentům předmětu Chemie životního prostředí vyučovaného na Fakultě životního prostředí Univerzity J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, je však vhodná i pro studenty jiných fakult resp. i jiných univerzit. Je určena i širšímu okruhu zájemců o životní prostředí. V prvních částech je uveden přehled nejdůležitějších polutantů, následuje kapitola popisující nejvýznamnější biogeochemické cykly. Další části podávají přehled o možných typech přeměn chemických látek v životním prostředí, nebo o nejdůležitějších reakcích i fyzikálních procesech, které se odehrávají v atmosféře, hydrosféře i pedosféře. Kratší kapitola je věnována i možnostem znečištění a kontaminace potravin. Poslední kapitoly jsou věnovány problematice ozónové vrstvy a globálnímu oteplování.

Text učebnice předpokládá znalosti obecné chemie i znalosti z názvosloví anorganické chemie i základů názvosloví organické chemie. Orientační výklad názvosloví polycyklických aromatických uhlovodíků je k dispozici v elektronické podobě na webových stránkách Fakulty životního prostředí.

Učebnice používá všeobecně užívané chemické názvy i názvy triviální, i když nejsou v souladu s chemickým názvoslovím. Úvádí však vždy i správný název. Používá i běžné zkratky, jejich význam je však vždy vysvětlen a to jak v textu, tak v seznamu zkratek na konci učebnice

Únor 2014

autor

Obsah

1. Polutanty v životním prostředí	7
1.1 Kovy	7
1.1.1 Olovo	8
1.1.2 Měď	9
1.1.3 Arsen	9
1.1.4 Kadmium	10
1.1.5 Rtuť	10
1.1.6 Chrom	12
1.1.7 Nikl	13
1.1.8 Hliník	13
1.1.9 Selen	13
1.1.10 Zinek	14
1.1.11 Organické sloučeniny cínu	14
1.2 Azbest	15
1.3 Radioaktivní látky	15
1.3.1 Radon a jeho dceřiné prvky	16
1.3.2 Ozáření z jaderných zkoušek	17
1.3.3 Černobylská havárie a havárie elektrárny Fukušima I	17
1.4 Sloučeniny síry	17
1.5 Sloučeniny dusíku	18
1.6 Halogeny a jejich anorganické sloučeniny	19
1.7 Ozon	20
1.8 Oxid uhelnatý	20
1.9 Benzen, fenol a jejich homology	20
1.10 Alifatické halogenované uhlovodíky	21
1.11 Epoxy sloučeniny	21
1.12 Polycyklické aromatické uhlovodíky	22
1.13 Polychlorované bifenyly	23
1.14 Dioxiny - polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF).	24
1.15 Pesticidy	25
1.16 Persistetní organické polutanty	30
1.17 Detergenty a tenzidy	32
1.18 Estery kyseliny ftalové	35
2. Biogeochemické cykly	37
2.1 Hydrologický cyklus	38
2.2 Cyklus uhlíku	39
2.3 Cyklus kyslíku	42
2.4 Cyklus dusíku	43
2.5 Cyklus síry	46
2.5 Cyklus fosforu	48
3. Přeměny chemických látek v životním prostředí	49
3.1 Fotochemické procesy	49
3.1.1 Elektromagnetické záření	49
3.1.2. Absorpce elektromagnetického záření	50
3.2 Chemické reakce a rovnováhy	54
3.2.1 Hydrolýza	54

3.3 Procesy za účasti biomasy	57
3.3.1 Fytoremediace	57
3.3.2 Mikrobiální procesy	59
3.3.2.1 Mikrobiální procesy sloučenin dusíku	59
3.3.2.2 Mikrobiální procesy sloučenin uhlíku	60
3.3.2.3 Mikrobiální procesy sloučenin síry	60
3.3 Biosorpce	60
4. Atmosféra a její znečištění	62
4.1. Atmosféra	62
4.2 Znečištění atmosféry	64
4.3 Reakce v atmosféře	64
4.4 Kyselá dešť	64
4.4.1 Sloučeniny síry v atmosféře	65
4.4.2 Sloučeniny dusíku v atmosféře	67
4.4.3 Halogeny a jejich sloučeniny v atmosféře	68
4.4.4 Kyselá srážky	69
4.5 Smog	71
4.5.1 Fotochemický smog	71
4.5.2 Smog londýnského typu	73
4.6 Oxid uhelnatý a methan v atmosféře	75
4.7 Organické látky v atmosféře	76
4.8 Problematika znečištění atmosféry dopravou	77
4.9 Aerosoly v atmosféře	80
4.10 Atmosférická depozice	83
5. Hydrosféra a její znečištění	84
5.1 Druhy vod	84
5.2 Fyzikálně chemické procesy probíhající v hydrosféře	86
5.2.1. Iontové rovnováhy	86
5.2.2 Rozpustnost plynů ve vodě	89
5.2.3 Rozpouštění pevných látek - součin rozpustnosti	91
5.2.4 Tvorba sedimentů	93
5.2.5 Adsorpce na pevných částicích	94
5.3. Mikrobiální procesy ve vodách	96
5.4 Znečištění hydrosféry	96
5.4.1 Ukazatelé BSK, CHSK a ORP	96
5.4.2 Kyselá důlní vody	99
5.4.3 Znečištění vod ropnými látkami	99
6. Pedosféra a její znečištění	102
6.1 Pedosféra	102
6.2 Složení půd	103
6.3 Sorpční schopnost půdy	105
6.4 Pufrační schopnost půd	107
6.5 Půdní reakce – půdy kyselá a alkalická	107
6.6 Živiny v půdě	108
6.6.1 Makroživiny	108
6.6.2 Mikroživiny	110
6.7 Znečištění půdy	111
7. Škodlivé látky v potravinách	113
7.1 Aditivní látky	113

7.1.1 Látky prodlužující trvanlivost	113
7.1.2 Látky upravující aróma	114
7.1.3 Látky upravující barvu	115
7.1.4 Látky upravující texturu	115
7.1.5 Látky zvyšující biologickou hodnotu	116
7.1.6 Další aditivní látky	117
7.2 Látky kontaminující potraviny	117
7.2.1 Toxiny mikroorganismů	117
7.2.2 Toxické minerální a organické látky	117
7.3 Kontaminanty z obalových materiálů	123
8. Ozónová vrstva	125
8.1 Ozón v atmosféře	125
8.2 Absorpce elektromagnetického záření	127
8.3 Biologické působení UV záření	129
8.3.1 Poškození kůže	129
8.3.2 Poškození zraku	130
8.3.3 Vliv růstu intenzity UV záření na ekosystémy	131
8.4 Vlastnosti ozonu	131
8.5 Vznik ozónové vrstvy	132
8.5.1 Troposférický ozón	133
8.5.2 Stratosférický ozón	133
8.6. Charakteristika a vlastnosti látek poškozujících ozónovou vrstvu	135
8.7 Úbytek ozónu	137
8.7.1 Souvislost mezi úbytkem stratosférického ozónu a růstem intenzity UV záření	139
8.8 Dochází k obnově ozónové vrstvy?	140
9. Skleníkový efekt a globální oteplování	143
9.1. Princip skleníkového efektu	143
9.2 Záření absolutně černého tělesa	144
9.3 Země a skleníkový efekt	145
9.4 Skleníkové plyny	146
9.5 Oteplování Země	149
9.6 Faktory ovlivňující klima.	152
9.7 Názory na současnou změnu klimatu	155
9.8 Důsledky změny klimatu	156
9.9 Možnosti snižování obsahu CO₂ v atmosféře	156
Přehled použité literatury	158
Seznam použitých zkratk	163

Obecný úvod

Chemie životního prostředí bývá většinou označována jako obor zabývající se zdroji chemických látek, jejich reakcemi, pohybem, vzájemným působením a osudy chemických látek ve vodě, atmosféře a půdě a působením chemických látek na součásti životního prostředí. Bývá někdy označována jako environmentální chemie z anglického *Environmental Chemistry*.

1. Polutanty v životním prostředí

Polutanty jsou látky škodlivé, s nežádoucím účinkem na určitou složku životního prostředí. Polutant může vznikat v přírodě i přirozeným způsobem, avšak antropogenní činností (lidskou činností) se do určité složky životního prostředí může dostávat v nežádoucím množství. Může se však také jednat o látku cizorodou, nevznikající přírodní činností, nýbrž pouze činností člověka. V takovém případě používáme pro tyto látky označení **xenobiotika**. Za xenobiotika se obvykle označují i produkty rozkladu xenobiotik zanesených do přírody lidskou činností, byť tyto produkty vznikají přírodní činností. Z tohoto hlediska považujeme za xenobiotika např. i produkty rozkladu DDT. V této části budeme postupně probírat nejdůležitější polutanty zatěžující životní prostředí, zejména tzv. „**prioritní polutanty**“, jejichž seznam byl vydán agenturou pro ochranu životního prostředí (US EPA – United State Environmental Protection Agency). Skupiny chemických látek zahrnutých do seznamu prioritních polutantů jsou následující:

- kovy,
- azbest,
- kyanidy,
- nitrosaminy a další dusíkaté sloučeniny,
- monocyklické aromatické uhlovodíky,
- fenoly a kresoly,
- halogenované alifatické uhlovodíky,
- polycyklické aromatické uhlovodíky,
- PCB a 2-chlornaftalen,
- pesticidy a produkty jejich rozkladu,
- ethery,
- estery kyseliny ftalové.

Kromě látek označované jako „prioritní polutanty“ jsou některé látky označované jako „**persistentní organické polutanty**“ (POPs – persistent organics pollutants). Jedná se o organické látky často velmi jedovaté, karcinogenní, v životním prostředí velmi stabilní (z anglického persistent – odolný, (vy)trvalý, obtížně odbouratelný, ...). Některé z nich jsou uváděny i v předcházejícím seznamu prioritních polutantů.

V dalších částech této kapitoly budou zmíněny i persistentní organické polutanty a některé další důležité polutanty vyskytující se v životním prostředí.

1. 1 Kovy

Ke kovům patří asi 80 prvků periodické soustavy prvků, 30 z nich je označováno jako kovy toxické. Často jsou zaměňovány pojmy kovy toxické, těžké a stopové. **Kovy stopové** jsou kovy vyskytující se v organismech nebo v životním prostředí ve velmi nízkých

koncentracích odpovídajících několika ppm. Jako **těžké kovy** bývají označovány kovy, jejichž hustota je vyšší než $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (např. Cd, Hg, Pb). **Toxické kovy** jsou takové, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka případně i jiné biotické složky ekosystémů. Řada kovů je pro organismus ve stopových koncentracích nezbytná. Jedná se např. o Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Mo, Se, Sn a Zn, které jsou součástí některých enzymů. Jejich nedostatek (ale také jejich přebytek) se může projevit závažným onemocněním. Takové kovy označujeme jako **kovy esenciální**. Pro kovy esenciální platí, že v organismu existuje jejich optimální koncentrace. Při vyšších koncentracích esenciální kovy působí toxicky.

Kovy se vyskytují v přírodě v ryzí (elementární) formě nebo ve formě sloučenin. Může se je jednat o

- jednoduché anorganické sloučeniny (např. PbSO_4),
- ionty kovů (např. Pb^{2+}),
- komplexní sloučeniny případně komplexní ionty (např. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$),
- organokovové sloučeniny (např. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$).

Kovy se v přírodě mohou vázat i na povrch pevných částic a to jak částic minerálních (např. goethit – oxid-hydroxid železitý) tak organických (např. huminové látky).

Kovy mohou v přírodě přecházet z jedné formy do druhé, v přírodě však stále přetrvávají. Z tohoto důvodu jsou kovy označovány jako **nedegradabilní**. Výjimkou jsou radionuklidy, které se mohou přeměňovat na jiné prvky.

Některé mikroorganismy umožňují vznik organokovových sloučenin, ty mohou být obzvláště nebezpečné (např. methylrtuť). Toxicita těžkých kovů (případně i arsenu) je často způsobena reakcí s thiolovými skupinami aminokyselin (např. cysteinu) v bílkovinách. Thiolové skupiny $-\text{SH}$ umožňují sítování peptidů i proteinů, přičemž vznikají disulfidové skupiny $-\text{S} - \text{S} -$. Vázáním kovu na disulfidovou skupinu dojde ke změně konformace enzymu a k narušení životních funkcí u rostlin i živočichů.

1.1.1 Olovo

Zdroje

Antropogenní vstupy olova do životního prostředí:

- spalovací motory (61 %),
- těžba a úprava železných a neželezných rud (30 %),
- spalování uhlí a topných olejů (4,5 %),
- jiné zdroje (např. nátěry a baterie, 3,5 %),
- spalování odpadů a dřeva (1 %)

Procenta celkových emisí olova uvedených v závorce se týkají emisí olova před rokem 1989. Zákaz prodeje benzínu s tetraethylolovem (viz dále) tak výrazně přispěl ke snížení znečišťování životního prostředí olovem.

Rozhodující množství olova vstupujícího do životního prostředí pocházelo ze spalovacích motorů, kdy bylo olovo přidáváno do benzínu jako antidetonační přísada ve formě **tetraethylolova** $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$. Tetraethylolovo je běžně užívaný název, správný je i název tetraethylplumban. Tetraethylolovo se řadí mezi persistentní organické polutanty (POPs), mezi tzv. organokovové sloučeniny. Při spalování benzínu se tetraethylolovo spaluje za vzniku PbCl_2 , PbBrCl resp. PbBr_2 . Vznik halogenidů olova byl umožněn přidáváním halogenovaných činidel jako např. dichlorethan nebo dibrommethan do benzínu. Přídavek halogenovaných činidel zabraňoval vzniku a hromadění oxidů olova přímo v motorech. **Aerosoly halogenidů olova** odcházející ze spalovacích motorů se v životním prostředí postupně přeměňovaly na PbO_x (tj. PbO , PbO_2 a Pb_3O_4), PbCO_3 , PbSO_4 případně i jiné sloučeniny.

Olovnatý benzin se v České republice neprodává od roku 2001, celosvětově je zakázán od 31. 12. 2008.

Toxicita

Až do současné doby nebyl zjištěn žádný esenciální význam olova. Přibližně 90 % přijatého olova se v lidském organismu kumuluje v kostech, kde negativně ovlivňuje krvetvorbu, protože ruší tvorbu hemoglobinu. V případě, že organismus má současně nedostatek vápníku (např. v období těhotenství), dochází k mobilizaci olova a jeho vstupováním do krevního řečiště může olovo následně toxicky poškozovat další orgány (játra, ledviny). Olovnaté ionty jsou karcinogenní.

1.1.2 Měď

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

- elektrotechnický materiál,
- měděné plechy a dráty, slitiny mědi (mosaz a bronz),
- komunální odpad,
- zemědělství,
- chemický průmysl,
- pokovování.

Toxicita

Měď patří k esenciálním prvkům, je součástí některých metaloenzymů, její přítomnost v živém organismu je proto nezbytná pro činnost některých enzymů. Nedostatek mědi může vést ke zhoršení syntézy hemoglobinu a následně k vyvolání anemických stavů. Při vyšší koncentraci se měď hromadí především v játrech, ledvinách, mozku, oční rohovce. Poškozuje uvedené orgány a vyvolává jejich funkční nedostatečnost. U dětí mladších než tři roky poškozuje nervový systém s následnou retardací duševní i fyzickou.

Suchozemské a vodní organismy se velmi liší ve své citlivosti na měď. Měď není příliš toxická pro zvířata, je mírně toxická pro rostliny a řasy, značnou toxicitu má pro nižší organismy typu bakterií, plísní a nižších hub. Proto se běžně používá modrá skalice (pentahydrát síranu měďnatého) pro ošetření vinné révy.

1.1.3 Arsen

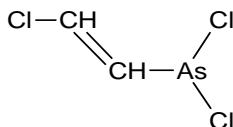
Ačkoli arsen patří mezi polokovy, bývá z hlediska svého působení probírán spolu s těžkými kovy.

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

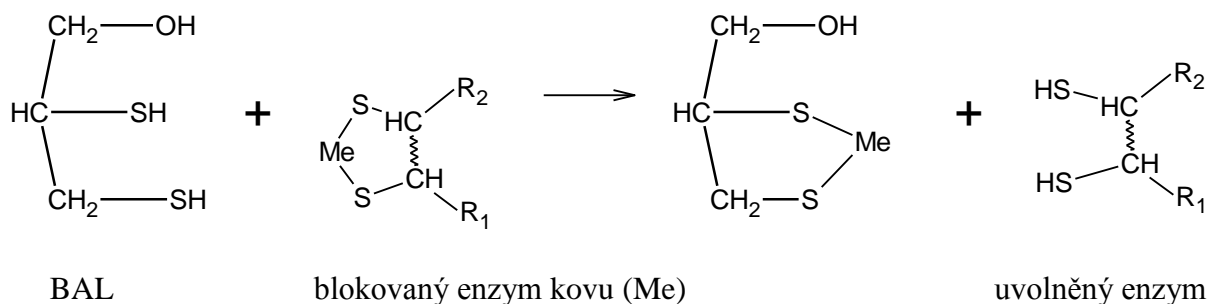
- zpracování rud,
- zemědělství (insekticidy),
- aditiva do skla,
- ochranné prostředky na dřevo,
- kouření,
- léčiva pro veterinární medicínu.

Arsen se vyskytuje jako doprovodný prvek nejčastěji v rudách mědi, stříbra a olova. Do životního prostředí se dostává zejména při zpracování těchto rud. Arsen je součástí bojové chemické látky lewisit s touto strukturou



lewisit

Ve snaze nalézt protilátku proti této bojové látce byl objeven britskými vědci tzv. BAL (British Anti Lewisite), který se stal výborným lékem proti náhlým otravám těžkými kovy. Jeho léčivé působení spočívá v uvolnění kovu blokujícího enzym podle schématu



BAL

blokovaný enzym kovu (Me)

uvolněný enzym

Toxicita

Sloučeniny arsenu jsou vysoce toxické, mají vysokou schopnost kumulace v organismech. Ukládají se v játrech a ledvinách, akumulují se i ve vlasech, nehtech a kůži. Otravy arsenem se projevují nadměrným rohovatěním kůže a jejím šedozeleným zbarvením, na nehtech se objevují bílé proužky a z dechu je cítit česnek. Sloučeniny arsenu prostupují i placentou a poškozují plod. Anorganické sloučeniny arsenu jsou toxicitější než sloučeniny organické, oxidační stupeň arsenu III je nebezpečnější než oxidační stupeň V. Ve vysokých koncentracích je arsen toxický i pro rostliny.

1.1.4 Kadmium

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

- zemědělství (fosforečná hnojiva),
- pigmenty pro barvy a plasty,
- baterie,
- spalování fosilních paliv,
- kouření,
- doprovodný kov při zpracování zinkových a olověných rud,
- pokovování.

Toxicita

Kadmium není esenciálním prvkem, může však v biochemických strukturách organismu nahrazovat zinek a narušovat tak funkčnost některých enzymů. Je jednou z možných příčin vysokého krevního tlaku, poškozuje ledviny, mužské reprodukční orgány, vyvolává destrukci červených krvinek a způsobuje rakovinu plic. Kadmnaté ionty rovněž vyvolávají křehnutí kostí.

1.1.5 Rtuť

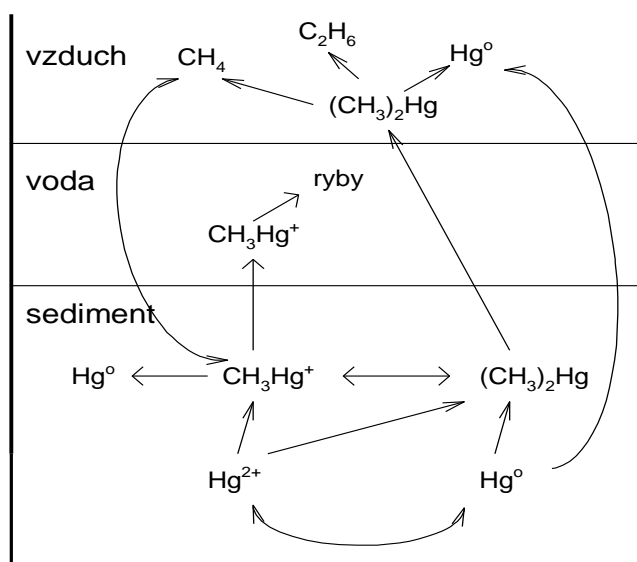
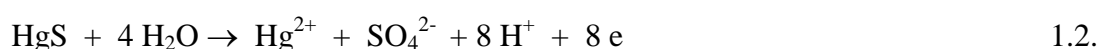
Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

- zpracování rud,

- baterie,
- elektrochemická výroba chloru a louhu (amalgamový způsob),
- zemědělství (herbicidy a fungicidy),
- lékařství (teploměry a zubní amalgam),
- katalytické procesy,
- spalování fosilních paliv.

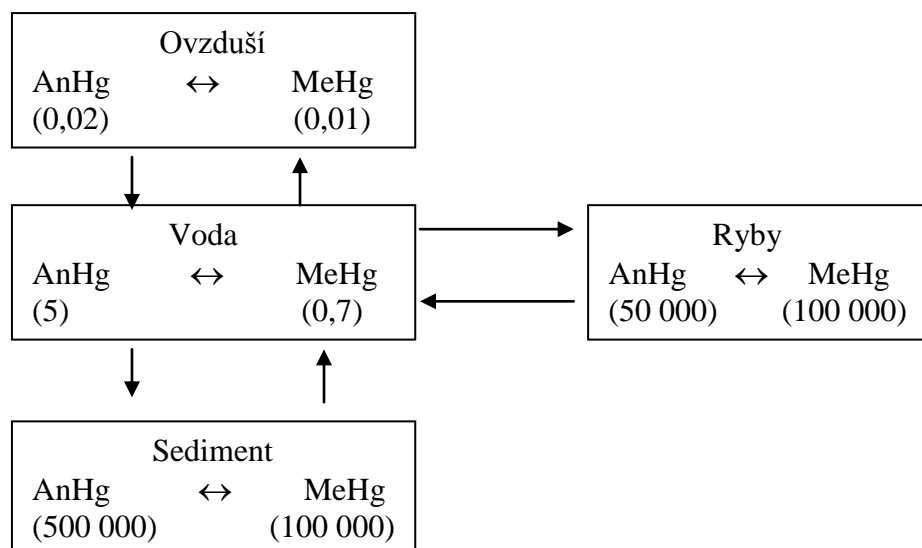
Rtuť bývá považována za nejtoxičtější kov. Ve vodném prostředí podléhá biogeochemickému cyklu, který je znázorněn na obr.1.1. Nerozpustná anorganická rtuť se buď váže na částičky sedimentu, kde se vyskytuje v elementární formě nebo ve formě sulfidu (HgS). Obě formy jsou schopny chemické oxidace podle rovnic



Obr.1.1. Biogeochemický cyklus rtuti. Kromě elektrochemické rovnováhy Hg⁰/Hg^{II} se procesy v sedimentech odehrávají prostřednictvím anaerobních bakterií. Zdroj: Holoubek, 1990.

Vzniklé rtuťnaté kationty mohou být přeměňovány anaerobními bakteriemi v sedimentech na **monomethylrtuť** CH₃Hg⁺ a **dimethylrtuť** (CH₃)₂Hg. Monomethylrtuť (kation v roztoku) a dimethylrtuť jsou souhrnně označovány jako methylrtuť. Obě formy jsou mírně rozpustné ve vodě (1 až 2 ppb) a přechází proto do vodního prostředí. Dimethylrtuť jako látka těkává přechází i do atmosféry. Methylrtuť ve vodném prostředí přechází do vodních organismů. Je pozoruhodné, že rtuť nalezená v rybách se vyskytuje ve formě methylrtuti, rtuť nalezená v mořských savcích se vyskytuje ve formě anorganické rtuti. Dimethylrtuť v atmosféře se fotolýzou přeměňuje na elementární rtuť, methan a ethan. Obě tyto formy se řadí mezi persistentní organické polutanty (POPs) do skupiny tzv. organokovových sloučenin.

Obsah v jednotlivých složkách životního prostředí je uveden v následujícím obrázku 1.2.



Obr.1.2. Schématické znázornění obsahu rtuti v jednotlivých složkách životního prostředí. AnHg – anorganická forma rtuti, MeHg – methylrtuť. Čísla v závorkách znamenají průměrný obsah v $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (vzduch), $\text{ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ (voda) a $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ryby). Šipky znamenají rovnováhu mezi jednotlivými složkami životního prostředí. Zdroj: Hamasaki, 1995.

Z obrázku vyplývá mimořádná schopnost akumulace rtuti v mase ryb. Je-li koncentrace rtuti ve vodě $5 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ (pro anorganickou formu rtuti) resp. $0,7 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ (pro methylrtuť), je koncentrace rtuti v mase ryb o čtyři řády vyšší pro anorganickou formu a více než o pět řádů vyšší pro methylrtuť. Uvedená schopnost hromadění rtuti v mase ryb byla dokumentována při kontaminaci vody v Japonsku, v zátocě Minamata, v roce 1956. Konzumace kontaminovaných ryb byla příčinou celé řady onemocnění a úmrtí.

Toxicita

Toxicita je ovlivněna formou rtuti (kapalná, páry rtuti, anorganické nebo organické sloučeniny rtuti), množstvím a dobou působení. Elementární rtuť je často vyloučena bez dopadu na organismu. Páry rtuti po nadechnutí jsou rychle absorbovány krevním oběhem a dopraveny do cílového orgánu, kterým je mozek, kde se rtuť ukládá. Anorganické sloučeniny jsou toxické, přičemž sloučeniny rtuťné jsou méně toxické než sloučeniny rtuťnaté. Nejnebezpečnější sloučeninou rtuti je methylrtuť, vznikající z anorganických sloučenin působením methanogenních bakterií v anaerobním prostředí zvláště v sedimentech sladkých i slaných vod. Rtuť patří mezi embryotoxické a mutagenní látky.

1.1.6 Chrom

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

- pigmenty do barev,
- ochranné prostředky na dřevo,
- pokovování,
- úpravny rud,
- hutě,
- zpracování kůže,
- výroba cementu,
- spalování fosilních paliv.

Toxicita

Chrom ve formě kationtu Cr^{3+} patří mezi esenciální prvky, ve formě Cr^{VI} je klasifikován jako silně toxická látka. Sloučeniny chromu v oxidačním stupni VI jsou karcinogenní (rakovina plic), některé sloučeniny jsou i mutagenní, poškozují játra a ledviny a způsobují vnitřní krvácení.

1.1.7 Nikl

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

- úpravny a těžba rud,
- hutě,
- baterie,
- pokovování,
- výroba a rafinace,
- kouření,
- slitiny.

Toxicita

Některé sloučeniny niklu (chloridy, dusičnany, sírany nebo fosforečnany) vykazují toxický vliv na lidský organismus. U citlivých jedinců existuje alergie na nikl. Způsobuje kožní ekzémy vyvolané kontaktem pokožky s výrobky z niklu nebo slitin nebo z poniklovaných předmětů (např. hodinky, piercing, obroučky brýlí apod.). Za karcinogenní se považuje zejména prach vznikajících při zpracování niklových nebo poniklovaných součástí, který vyvolává rakovinu plic, nosní nebo krční sliznice. Mutagenita kovu u lidského organismu nebyla dosud prokázána. Chronické otravy mohou vést k poškození srdečního svalu, ledvin a centrálního nervového systému.

1.1.8 Hliník

Hliník podle své hustoty nepatří mezi těžké kovy.

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

- výroba hliníku,
- hliníkové výrobky a slitiny hliníku.

Toxicita

Hliník se dostal do centra pozornosti teprve v souvislosti s okyselováním jezer, kdy koncentrace hliníku vlivem vyluhování z půdy vzrostla až na koncentraci $0,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Při $\text{pH} < 5,5$ převažuje ve formě Al^{3+} a je toxický zejména pro vodní organismy. Hliník byl také často zmiňován v souvislosti s používáním hliníkového nádobí a v souvislosti s Alzheimerovou chorobou. U pacientů trpících touto chorobou byl v mozkových tkáních nalezen vyšší obsah hliníku. Zvýšený obsah hliníku však byl způsoben biochemickými změnami způsobenými uvedenou chorobou. Byl tedy důsledkem onemocnění, nikoliv příčinou onemocnění.

1.1.9 Selen

Ačkoli selen stejně jako arsen patří mezi polokovy, bývá z hlediska svého působení probírán spolu s těžkými kovy.

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

- zpracování rud,
- komunální odpady,
- spalování fosilních paliv,
- polovodiče.

Toxicita

Selen patří mezi esenciální prvky, je součástí metaloenzymů. Jeho přítomnost snižuje toxicitu (antagonismus) kadmia, rtuti, methylrtuti a dalších látek. Jev, kdy důsledek působení dvou (nebo více) látek je slabší než součet důsledků působení samostatných látek, bývá označován jako **antagonismus**. Opačný jev, kdy důsledek působení více látek je větší než součet důsledků působení jednotlivých látek, je označován jako **synergismus** (resp. synergické působení). Vyšší dávky selenu působí toxicky, ale otravy u lidí nejsou běžné. Otrava vyvolává různé dermatitidy, poškozují nehty a zuby a zasahuje centrální nervový systém.

1.1.10 Zinek

Zdroje

Antropogenní vstupy do životního prostředí:

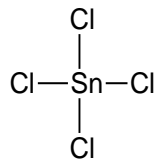
- pokovování,
- pigmenty do barviv a keramických glazur,
- slitiny (mosaz, bronz),
- zemědělství,
- komunální odpad,
- kouření.

Toxicita

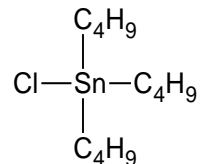
Zinek patří k esenciálním prvkům, určitá koncentrace je pro člověka nezbytná. Nedostatečná koncentrace může být příčinou neuropsychických abnormalit, dermatitid a poškození imunitního systému. Vysoká koncentrace zinku může vést ke zdravotním problémům. Inhalace par oxidu zinečnatého vede k tzv. horečce z kovů (únava, bolesti hlavy, kašel, vysoké teploty, bílkoviny v moči).

1.1.11 Organické sloučeniny cínu

Organické sloučeniny cínu se používají zejména jako fungicidy (viz část 1.13), moluskocidy, desinfekční prostředky, stabilizátory PVC a jako katalyzátory. Jedná se většinou o sloučeniny odvozené od chloridu cíničitého postupnou substitucí atomů chloru organickými radikály.



SnCl₄



tributylcín (TBT)

Název tributylcín je název triviální, správný název je chlor(tributyl)stannan nebo chlor(tributyl)cín. Tributylcín je často používán k nátěrům člunů i velkých lodí a tankerů k zabránění tvorby vrstev organismů na trupech lodí. Kromě tributylcínu (zkr. TBT) se používá v menším množství i dibutylcín (DBT) případně i monobutylcín (MBT).

Toxicita a persistence tributylcínu jsou považovány za mimořádné a řadí se mezi persistentní organické polutanty (POPs, skupina organokovových sloučenin). Uvádí se, že pro některé měkkýše je smrtelná koncentrace 0,02 μg · dm⁻³. Při nižších koncentracích dochází ke snižování rychlosti růstu organismů. Experimentálně bylo prokázáno deformování uštic při koncentracích pod mezí detekce. TBT se rovněž kumuluje v rybách, mořských ptácích i mořských savcích. Z těchto důvodů je problematice organických sloučenin cínu věnována pozornost zejména v přímořských státech.

1.2 Azbest

Azbest (osinek) je vláknitým silikátem ze skupiny hadců (tj. serpentínů obsahujících hořčík) a amfibolů neobsahujících hořčík. Přibližný vzorec minerálů serpentínové skupiny je Mg₃P(Si₂O₅)(OH)₄. Mezi jeho výhodné vlastnosti patří pevnost v tahu, pružnost a zejména ohnivzdornost. Díky těmto vlastnostem se používal do brzdových obložení, jako eternitová krytina, roury, izolační a filtrační materiál a do nehořlavých obleků.

Azbest je spojován především se znečištěním ovzduší, protože **nebezpečná jsou zejména vlákna** o délce 0,5 – 5 μm, která pronikají hluboko do plic. Způsobují zejména azbestózu, což je onemocnění vznikající dlouhodobou expozicí azbestovým prachem. Azbestóza je v podstatě ztráta pružnosti plic a snížení jejich funkční schopnosti. Působení azbestu může vést až k rakovině plic případně i jiných orgánů. Karcinogenní účinek azbestu při perorálním působení nebyl dosud prokázán.

V současné době je pro azbestová vlákna (amfibol, krocidolit, antofylit, aktinolit, amolit, tremolyt) zakázáno „uvádění na trh, do oběhu nebo používání těchto vláken a výrobků, do nichž jsou tato vlákna záměrně přidávána“ (Vyhláška MŽP č. 221/2004 Sb.).

1.3 Radioaktivní látky

Podle komise OSN jsou pro země s obvyklým přírodním pozadím záření (mezi které lze zahrnout i ČR) následující podíly zdrojů ozáření:

- | | |
|-------------------------------------|---------|
| - radon a jeho dceřiné prvky | 47 % |
| - lékařské zdroje (rtg) | 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 ozářením celkově asi 2 mSv na osobu a rok.

Obsah radioaktivních nuklidů se obvykle vyjadřuje **měrnou nebo objemovou aktivitou**, udávanou nejčastěji v $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, u kapalin v $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$. Becquerel (Bq) je jednotkou aktivity radioaktivního zdroje představující jeden rozpad atomu za sekundu. **Dávkou radioaktivního záření** je střední energie pohlcená jednotkou hmotnosti nebo objemu ozářené látky. Jednotkou dávky radioaktivního záření je gray (Gy), tj. $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Protože jednotlivé druhy ionizujícího záření mají různou míru biologických účinků, byl kromě dávky radioaktivního záření zaveden i **dávkový ekvivalent radioaktivního záření**. Používá se i termín **ekvivalentní dávka radioaktivního záření**. Jednotkou dávkového ekvivalentu je sievert (Sv). Dávkový ekvivalent je součinem absorbované dávky záření v Gy vynásobený radiobiologickým (jakostním) faktorem Q. Hodnota radiobiologického faktoru má pro záření α (stejně jako pro těžká jádra) hodnotu 20, pro rentgenovo záření a záření β a γ hodnotu 1. Radiobiologický faktor pro proud neutronů má v závislosti od rychlosti neutronů hodnotu 2,5 až 10. Znamená to, že dávce radioaktivního záření α 1 Gy odpovídá dávkový ekvivalent 20 Sv. Stejnému dávkovému ekvivalentu odpovídá dávka radioaktivního záření γ 20 Gy.

Příklady denních ekvivalentních dávek pro člověka jsou: 10 μSv z přírodního pozadí, 5 μSv z rentgenů zubů, 20 μSv z rentgenů hrudníku. Ekvivalentní dávka pro vyvolání projevu nemoci z ozáření činí asi 400 mSv (ozáření musí být jednorázové), smrtelná dávka pro jedince činí asi 4 Sv.

Radioaktivitu v přírodě lze rozdělit na radioaktivitu přirozenou a antropogenní. Přirozená radioaktivita je způsobená především radionuklidy lehkých prvků. Jde především o radioaktivní izotop draslíku ^{40}K (tvoří 0,012 % přírodního draslíku) a téměř celý zbytek připadá na ^{14}C . Lokálně se může vyskytovat abnormální výskyt radioaktivních prvků (a tedy abnormální zvýšení radioaktivního pozadí) např. v oblastech vysokého výskytu uranu v horninách. Antropogenními zdroji radioaktivních nuklidů jsou např. nukleární pokusy, jaderná energetika, zdravotnictví apod.

1.3.1 Radon a jeho dceřiné prvky

Jedná se zejména o izotop s nukleonovým číslem 222 ($^{222}_{86}\text{Rn}$), který se do životního prostředí uvolňuje z žulových masivů, podloží a staveb, které obsahují ^{238}U a ^{226}Ra . Uvolňuje se i ze stavebních hmot, do nichž byly přidávány materiály obsahující ^{238}U . Příkladem jsou tvárnice nebo beton, do kterých se přidávaly elektrárenské popílků obsahující uran. Radon je za normálních podmínek plynou látkou, dostává se proto snadno do obytných místností a je vdechován. Radon je dobře rozpustný ve vodě, může se proto vyskytovat ve vodách, které prošly horninami nebo půdou bohatou na uran.

$^{222}_{86}\text{Rn}$ je jednou ze složek uranové rozpadové řady, kdy postupným rozkladem vzniká z $^{238}_{92}\text{U}$ $^{226}_{88}\text{Ra}$. $^{226}_{88}\text{Ra}$ se rozpadá s poločasem rozpadu 1590 let na $^{222}_{86}\text{Rn}$. $^{222}_{86}\text{Rn}$ se dále rozpadá na $^{218}_{84}\text{Po}$, radioaktivní olovo $^{214}_{82}\text{Pb}$ a $^{214}_{83}\text{Bi}$ a dále přes další radioaktivní izotopy Po, Pb a Bi až na stabilní (neradioaktivní) nuklid $^{206}_{82}\text{Pb}$. $^{222}_{86}\text{Rn}$ patří mezi vzácné plyny, které jsou velmi málo reaktivní a tvoří obtížně sloučeniny. Plyný elementární radon proto zůstává v ovzduší až do té doby, než se přemění na dceřiné prvky rovněž v elementárním stavu. Dceřiné prvky radonu (radioaktivní izotopy Po, Pb, Bi) jsou sice již látky pevné, jsou však rovněž přítomny v ovzduší na částicích prachu.

Pro vznik rakoviny plic jsou nebezpečné dceřiné prvky radonu. Uvádí se, že 10 % až 20 % úmrtí na rakovinu plic je v ČR způsobeno radonem.

1.3.2 Ozáření z jaderných zkoušek

Jaderné zkoušky se prováděly zejména v padesátých letech a na počátku šedesátých let minulého století. Uměle vzniklé radionuklidy se dostaly do horních vrstev atmosféry a postupně sedimentovaly. I v současné době jsou součástí vzduchu a prachu. Sledovány jsou zejména nuklidy ^{90}Sr a ^{137}Cs .

1.3.3 Černobylská havárie a havárie elektrárny Fukušima I

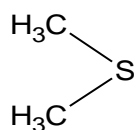
K černobylské havárii atomové elektrárny došlo 26. dubna 1986, kdy bylo do prostředí rozptýleno ohromné množství radioaktivního materiálu, zejména ^{131}I , ^{137}Cs a ^{132}Te . Došlo k výrazné kontaminaci nejen blízkého okolí, ale díky přenosu atmosférou i celé Evropy a Asie. Spad po havárii byl samozřejmě závislý zejména na vzdálenosti od Černobyli, rovněž také na okolnosti, zda se radioaktivní mrak setkal s deštěm. Rostliny byly kontaminovány buď přímou depozicí na listech, nebo přechodem radionuklidů z půdy. V tehdejší Československu byla plošná kontaminace radioaktivním cesiem pouze v některých oblastech řádově vyšší než $10 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-2}$, na většině území se však plošná kontaminace pohybovala v rozmezí hodnot $2\text{--}3 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-2}$.

K havárii jaderné elektrárny Fukušima I došlo 11. 3. 2011, když bylo Japonsko zasaženo zemětřesením a tsunami. Po havárii byla vytvořena bezpečnostní zóna v okruhu 20 km, zóna byla postupně rozšířena až do vzdálenosti 70 km a bylo evakuováno 200 000 obyvatel. V okolí byla naměřena vyšší koncentrace radioaktivního cesia a jódu. Koncentrace radioaktivního jódu byla ve srovnání s normální koncentrací překročena stotisíckrát. Došlo k úniku vysoce radioaktivní vody do Tichého oceánu, únik se podařilo zastavit, současně však byla řízeně vypouštěna mírně radioaktivní voda. Uvádí se, že se havárii nepodařilo dostat plně pod kontrolu ani po několika letech.

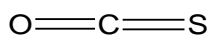
1.4 Sloučeniny síry

Ze sloučenin síry znečišťujících atmosféru jde především o **oxid siřičitý**, v menší míře může být atmosféra znečišťována **sulfanem** H_2S . Oxid siřičitý se uvolňuje vulkanickou činností, v rozhodující míře se však uvolňuje při spalování uhlí. Odhad síry uvolňované do atmosféry ve formě oxidu siřičitého činí $0,7 - 1 \cdot 10^{14} \text{ g S} \cdot \text{rok}^{-1}$. Ohrožuje horní cesty dýchací, dráždí oční spojivky, zvyšuje únavu a může vyvolávat i poruchy vývoje organismů. U rostlin ochromuje dýchací procesy, zejména jehličnanů. Poškozuje buňky s chlorofylem, snižuje asimilaci a tím i produkci fotosyntézy.

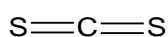
Sirovodík se uvolňuje do atmosféry vulkanickou činností a mikrobiálním rozkladem organických látek obsahujících síru. Mikrobiálním rozkladem mohou vznikat v menší míře i organické sloučeniny síry jako dimethylsulfid, karbonylsulfid, sulfid uhličitý a dimethyldisulfid s následujícími vzorci



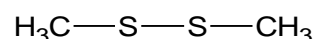
dimethylsulfid



karbonylsulfid



sulfid uhličitý



dimethyldisulfid.

Sirovodík se uvolňuje do ovzduší při výrobě koksu, při zpracování dehtu, ropy. Sirovodík může způsobovat smrtelné otravy. Uvádí se, že smrtelná koncentrace při působení 1/2 až jedné hodiny je 0,6 až 0,84 mg · dm⁻³.

Oxid sírový v atmosféře vzniká většinou oxidací oxidu siřičitého, méně často je primárním polutantem.

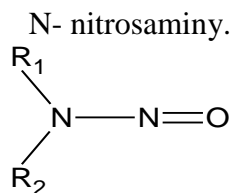
Sulfid uhličitý CS₂ se dostává do ovzduší při výrobě viskózního hedvábí, patří mezi nervové jedy.

Jinou formou znečištění atmosféry jsou **síranové aerosoly**. Vznikají postupnou oxidací oxidu siřičitého na oxid sírový, jeho reakcí s vodou na kyselinu sírovou a následnou reakcí s částicemi aerosolů v atmosféře. Tak mohou vznikat v atmosféře aerosoly složené např. ze síranů vápenatých, železnatých, v blízkosti moře i síranu sodného. Protože je v atmosféře vždy přítomen amoniak (hlavně přírodního původu), je hlavní složkou síranových aerosolů síran amonný nebo hydrogensíran amonný.

Pokud jde o **znečištění hydrosféry**, převládá znečištění **sírany**, v menší míře **siřičitany**. V kyselých důlních vodách se vyskytuje kromě síranů i volná kyselina sírová. U některých odpadních vod se vyskytuje síra ve formě rozpuštěného sirovodíku a ve formě iontů HS⁻ příp. S²⁻. **Sirovodík** a **ionty HS⁻** se vyskytují i ve vodách, kde dochází k mikrobiálnímu rozkladu organických látek obsahujících síru.

1.5 Sloučeniny dusíku

Z hlediska životního prostředí patří mezi polutanty řada sloučenin dusíku. V hydrosféře představuje významnou toxickou složku **NH₃ resp. NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻**. Výjimečnou toxicitou se vyznačují kyanidové anionty, znečištění hydrosféry těmito ionty je více či méně pravděpodobné pouze při haváriích. Amoniakální dusík je pro člověka nebezpečný pouze při vyšších koncentracích, je však značně toxický pro ryby i při relativně nízkých koncentracích. Dusičnany se prostřednictvím mikroorganismů přítomných v trávicí soustavě mohou redukovat na dusitany, které jsou z toxikologického hlediska mnohem nebezpečnější. Dusitany přeměňují hemoglobin na oxidovanou formu – **methemoglobin** (metHb), který není schopen dodat kyslík do tkání. Dusitany jsou zvláště nebezpečné pro kojence s nedostatečně vyvinutým imunologickým systémem zabezpečujícím redukcí methemoglobinu na hemoglobin (způsobují alimentární methemoglobinémii). Dusitany kromě toho mohou reagovat se sekundárními nebo terciárními aminy na **N-nitrosaminy**, které jsou prokazatelně karcinogenní.

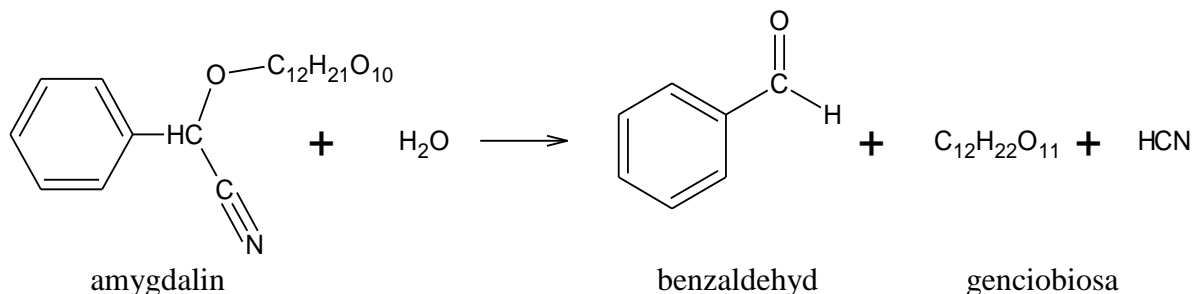


Nejnebezpečnější formou anorganického dusíku jsou jednoduché **kyanidy**. Kyanid blokuje enzymy zprostředkující přenášení kyslíku (např. cytochromoxydáza), vzniká komplex enzymu s CN⁻. Výsledkem jsou prudké otravy poškozující mozek. Komplexně vázané kyanidy, např. K₄[Fe(CN)₆] jsou podstatně méně toxické. Podobně jako kyanidy působí i plynný kyanovodík, který se dříve používal k odhmyzování.

Živý organismus je schopen se kyanidů v malých množstvích zbavovat. Děje se tak thiosíranovými ionty a enzymem rhodanázou podle rovnice



K otravě kyanidy může dojít i při konzumaci většího množství ovocných jader, např. mandlí, švestek, meruněk apod., které obsahují amygdalin, jehož hydrolýzou se uvolňuje kyanovodík podle rovnice



1.4.

Od kyseliny kyanovodíkové se odvozuje i kyselina isokyanatá ($\text{H} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$), jejíž derivát methylisokyanát byl příčinou **Bhópálské havárie** v Indii v prosinci 1984. Tehdy došlo k úniku asi 40 tun methylisokyanátu, kyanovodíku a dalších toxických látek do okolí chemické továrny na výrobu pesticidů společnosti Union Carbide. Během tří dnů zemřelo přibližně 8 000 lidí, do dnešního dne celkem 25 000 lidí, celkový počet zasažených přesahuje 500 tis.

V atmosféře se vyskytují **oxidy dusíku** (zejména NO a NO_2), které zhoršují choroby srdce a dýchacího aparátu, vyvolávají cyanózu a inhibují růst rostlin. Vznikají při spalování fosilních paliv a při činnosti spalovacích motorů. V atmosféře se vyskytuje i méně škodlivý **oxid dusný**, který je stabilní složkou atmosféry, je odpadním produktem mikrobiální aktivity. V nepatrných koncentracích se vyskytuje v atmosféře i **amoniak**, který se tvoří především mikrobiální činností. Pro svůj alkalický charakter reaguje velmi snadno s ostatními polutanty kyselé povahy (SO_2 , SO_3 , NO_2).

Jinou formou znečištění atmosféry jsou **dusičnanové aerosoly**. Vznikají postupnou oxidací NO a NO_2 a reakcí s vodou na kyselinu dusičnou a následnou reakcí s částicemi aerosolů v atmosféře. Tak mohou vznikat v atmosféře aerosoly tvořené různými dusičnany.

1.6 Halogeny a jejich anorganické sloučeniny

Z halogenů se může v atmosféře vyskytovat **chlor**, zejména v blízkosti výroben chloru. V atmosféře se může vyskytovat rovněž plynný **chlorovodík a fluorovodík** (výroba kyseliny chlorovodíkové resp. fluorovodíkové). Časté je znečištění **aerosoly fluoridů** a fluorovodíkem při

- výrobě hliníku (nezbytnou surovinou je kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$)
- fosforečných hnojiv (pokud je výchozí surovinou fluoroapatit – $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$),
- a smaltovaných předmětů.

Značné množství HF i fluoridových aerosolů se uvolňuje i při spalování nekvalitního hnědého uhlí. Sloučeniny fluoru působí velmi nepříznivě i na vegetaci. Synergické působení sloučenin fluoru (zejména fluoridových aerosolů) a SO_2 se považuje za jednu z možných příčin hynutí lesů v severních Čechách, zejména v Jizerských horách.

Fluoridy v pitné vodě jsou při nízké koncentraci (max. $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) prospěšné pro vývoj zdravého chrupu i pro prevenci zubního kazu. Při vyšší koncentraci mohou fluoridy

vyvolávat fluorózu tj. chronické onemocnění kostí, které vede ke ztrátě struktury kostí a zužování kostní dutiny.

1.7 Ozon

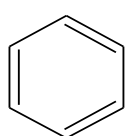
Ozon v atmosféře představuje zvláštní problém, který bude probíráán odděleně (část 7). Ozon v troposféře je jednou z rozhodujících složek fotochemického smogu, ozon ve stratosféře tvoří ochrannou vrstvu (ozonovou vrstvu), která chrání povrch Země před ultrafialovým elektromagnetickým zářením. Často se proto rozlišuje „dobrý“ ozon (stratosférický) a „špatný“ ozon (troposférický).

1.8 Oxid uhelnatý

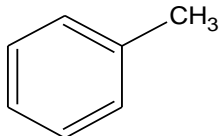
Oxid uhelnatý je častou složkou atmosféry jako důsledek nedokonalého spalování. Běžná koncentrace oxidu uhelnatého v atmosféře je přibližně 0,1 ppm. Vzniká oxidací methanu a rozkladem chlorofylu. Vlivem dopravy může koncentrace v městském provozu lokálně vzrůst až na 50 – 100 ppm. Oxid uhelnatý se váže na hemoglobin za vzniku **karbonylhemoglobinu** (COHb), jehož vazba je 200 až 300krát silnější než vazba kyslíku a snižuje se tak možnost transportu kyslíku krví k orgánům. Při obsahu 60-80 % COHb nastává smrt.

1.9 Benzen, fenol a jejich homology

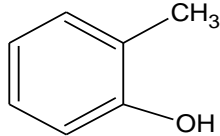
Benzen, fenol a jejich homology (zejména **toluen, xyleny, etylbenzen, kresoly, fenol**) se používají v chemickém průmyslu, některé z uvedených látek se používají k dezinfekci, nebo jako rozpouštědla. Jedná se zejména o následující chemické látky



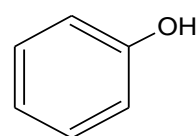
benzen



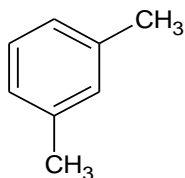
toluen



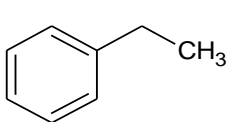
o-kresol



fenol



m-xylen



ethylbenzen

Benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny se označují zkratkou BTEX. Tyto látky patří mezi těžké organické látky označované VOC (Volatile Organic Compounds), kam patří i řada dalších látek.

1.10 Alifatické halogenované uhlovodíky

Alifatické halogenované uhlovodíky představují rozsáhlou skupinu látek, z nichž se některé uvádí jako persistentní organické polutanty (POPs, skupina halogenovaných alifatických sloučenin (HAC)). Obvykle se dělí na tři skupiny:

1. skupina – chloroform (CHCl_3) a tetrachlormetan CCl_4 ,
2. skupina – chlorované ethylény,
3. freony.

Chloroform (trichlormethan) se používá jako rozpouštědlo, dříve se používal jako narkotizační prostředek. **Tetrachlormethan** se používá jako rozpouštědlo, dříve se používal do hasicích přístrojů. Obě látky působí hepatotoxicky, mají prokázané karcinogenní a mutagenní účinky, chloroform je rovněž teratogenní.

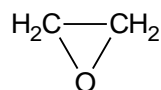
Chloroform může vznikat i při chloraci pitné vody. Kyselina chlorná, která vzniká reakcí chloru s vodou, reaguje s organickými látkami přítomnými v nedostatečně upravené vodě (humínové kyseliny, fulvokyseliny, metabolity mikroorganismů) za vzniku chloroformu. Chloroform varem z pitné vody vytěká. K expozici chloroformu může být člověk vystaven i při sprchování nebo při koupání v chlorované vodě, kdy dochází k absorpci kůží. V USA je proto stanoven hygienický limit pro obsah chloroformu v pitné vodě $100 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, v ČR je obsah chloroformu v pitné vodě kontrolován od roku 1980. Vyhláška č. 252/2004 Sb. udává pro pitnou vodu nejvyšší mezní hodnotu pro sumu trihalogenů (chloroform, dibromchlormethan a bromoform) $100 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ a pro chloroform $30 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Druhou skupinou jsou chlorované ethyleny (správně etheny) – **vinylchlorid** (správně chlorethen), **vinylidenchlorid** (správně 1,1-dichlorethen), 1,2-dichlorethen, trichlorethen a tetrachlorethen. Nejdůležitější a nejsledovanější je vinylchlorid, monomer pro výrobu PVC, vyráběný ve velkém množství. Vinylchlorid je karcinogenní látkou.

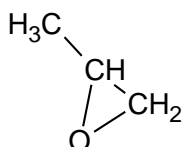
Třetí skupinou jsou fluorochlorované uhlovodíky označované jako freony. Jde o látky používané zejména jako chladicí látky, které budou podrobněji zmíněné v části zabývající se ozonovou vrstvou (část 7).

1.11 Epoxy sloučeniny

Epoxydy jsou silně reaktivní látky, jejichž reaktivita má za důsledek výrazný biologický účinek. Uplatnění mají **ethylenoxid, propylenoxid a zejména epichlorhydrin**, který je výchozí surovinou pro výrobu epoxidových pryskyřic. Ty se používají zejména jako tmely, lepidla a lakařské pryskyřice. Nejjednoduššími látkami s epoxidickými vazbami jsou ethylenoxid a propylenoxid s následujícími vzorci

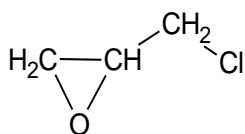


etylenoxid, epoxyethan nebo oxiran,



propylenoxid, 1,2-epoxypropan.

Epichlorhydrin (výchozí surovina pro výrobu epoxidových pryskyřic) má tuto strukturu:



epichlorhydrin (triviální název), správný název je 1-chlor-2,3-epoxypropan.

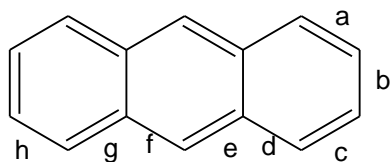
Epoxidy jsou všeobecně považovány za mutageny, epichlorhydrin je považován za silný mutagen a karcinogen.

1.12 Polycyklické aromatické uhlovodíky

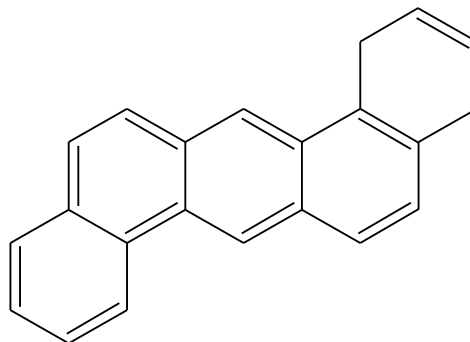
Polycyklické aromatické uhlovodíky patří mezi nejzávažnější polutanty životního prostředí. V seznamu prioritních polutantů je jich uvedeno 16, řada z nich vyvolává nádorová onemocnění. Běžně se uvádějí pod zkratkou PAU, někdy PAH nebo PAHs (z anglického polycyclic aromatic hydrocarbons). Řadí se do skupiny persistentních organických polutantů, do skupiny označované výše uvedeným názvem a uvedenými zkratkami.

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou přírodního i antropogenního původu. Přírodní původ, kam patří požáry, vulkanické erupce a v ojedinělých případech i biosyntéza se na celkovém množství PAU podílí jen velmi málo. **Rozhodující množství PAU vzniká antropogenní činností.** PAU vznikají při nedokonalém spalování organických látek ve dvou fázích. První fází je pyrolýza tj. tepelný rozklad za nepřístupu vzduchu při teplotách nad 400°C, druhou fází je pyrosyntéza (400 – 800°C). Při pyrolýze vznikají jednodušší látky, radikály, které se v následující pyrosyntéze seskupují do složitějších celků. PAU se tvoří v domácích i průmyslových topeništích, spalovnách, v dopravě ve spalovacích motorech. Jejich zdrojem jsou koksárny, výroby sazí, ropné závody. Kondenzují se na sazích a jiných pevných nosičích a dostávají se tak do atmosféry. Do životního prostředí se dostávají i otěrem asfaltových povrchů vozovek a pneumatik, ve kterých jsou saze použity jako plnivo.

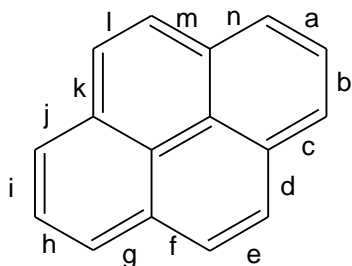
Již v roce 1775 zpozoroval anglický lékař Pott souvislost mezi častým výskytem rakoviny kůže u kominíků v důsledku dlouhodobého kontaktu kůže se sazími. První chemickou látkou, u které byla prokázána karcinogenita (1930) byl dibenz(a,h)antracen. Později byl z kamenouhelného dehtu (1933) izolován účinnější karcinogenní uhlovodík (účinnější z hlediska karcinogenity) – benzo(a)pyren. Vzorce uvedených látek vypadají takto



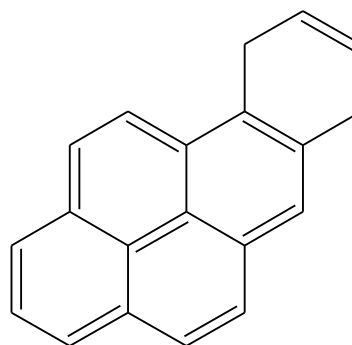
antracen



dibenz(a,h)antracen



pyren



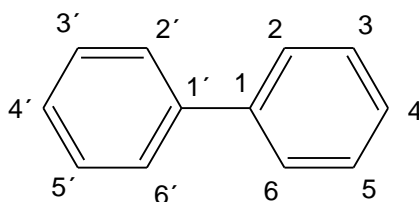
benzo(a)pyren.

Nekuřáci přijímají PAU většinou potravou, u kuřáků je rozhodující příjem z cigaret. U příjmu z potravy je rozhodující způsob úpravy potravin. Zvýšený příjem je způsoben konzumováním masa upraveného uzením, smažením nebo grilováním. Část příjmu může být způsobena i konzumováním cereálií zasažených imisemi. Kontaminace potravin polycyklickými aromatickými uhlovodíky je zmíněna i v části 7.2.

Polycyklické aromatické uhlovodíky se přeměňují v životním prostředí velmi pomalu. Produkty jejich přeměn (např. epoxy sloučeniny) mohou být ještě toxickejší než původní uhlovodíky. Deriváty těchto přeměn se řadí opět mezi persistentní organické polutanty (POPs), do skupiny polycyklických aromatických sloučenin (PAC – z anglického polycyclic aromatic compounds).

1.13 Polychlorované bifenyly

Polychlorované bifenyly jsou souhrnně označovány jako látky, v kterých jsou atomy vodíku v molekule bifenyly substituovány (nahrazovány) atomy chloru



bifenyl

Navázat se může 1 až 10 atomů chloru, přičemž označení polychlorovaný bifenyl se obvykle používá až pro kongenery se čtyřmi a více atomy chloru. Celkem je možných 209 kombinací. PCB se používaly jako plastifikátory, dielektrika, lubrifikátory a hydraulické kapaliny, přísady do barev a laků. Bylo vyrobeno asi 1 milion tun PCB. V tehdejší ČSSR byla výroby zastavena v roce 1984, užití v roce 1986. Obchodní názvy PCB byly např. DELOR, HYDELOR, DELOTHERM (ČSSR) nebo AROCLOR (USA).

PCB jsou mimořádně odolné proti biologickému rozkladu, hromadí se v lidském tuku. Patří mezi persistentní organické polutanty (POPs), do skupiny PCB. Jde o kumulativní jedy, karcinogenní vůči slinivce a játrům. U ptáků vykazují teratogenní účinek. U ryb je koncentrace PCB 10^3 až 10^5 krát vyšší než ve vodě, následná koncentrace PCB v mase ptáků konzumujících tyto ryby je 10^7 až 10^8 krát vyšší než ve vodě.

Nejčastěji stanovované kongenery jsou uvedeny v tabulce 1.1.

Tab. 1.1. Nejčastěji stanovované PCB.

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

Vstupy do potravního řetězce se uskutečňují zejména rozpouštěním PCB z nátěrů silážních žlabů (siláž obsahuje kyseliny) a přechodem do tělního a mléčného tuku skotu.

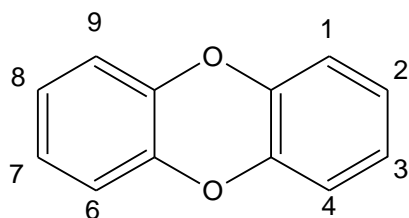
Likvidace materiálů obsahujících PCB není v ČR dosud vyřešena. Pro dostatečné spálení je třeba vysokých teplot (1050 až 1150°C) po dobu alespoň 2 vteřin v plynu obsahujícím alespoň 6% obj. kyslíku. Pokud spalování neprobíhá při dostatečné teplotě, vznikají polychlorované dibenzofurany a dibenzo-p-dioxiny (PCDF a PCDD, viz následující část).

K hromadné otravě lidí došlo v roce 1968 v Japonsku v provinciích Fukuoka a Nagasaki konzumací rýžového oleje kontaminovaného komerčním přípravkem na bázi PCB (Kanechlor-400). Opakovaným ohřevem Kanechloru v potrubí došlo k jeho částečné přeměně na PCDF (viz následující část). Příznaky otravy byly později označeny jako **onemocnění Yusho**. Počet pacientů s onemocněním Yusho diagnostifikovaných do roku 1990 byl 1870. Při vyhodnocování úmrtí těchto pacientů byl zjištěn statistický významný nárůst úmrtí následkem maligních nádorů tkání a jater. Kontaminace potravin PCB v ČR v roce 1989 je zmíněna i v části 7.2.

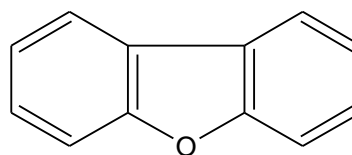
Přijatelná denní dávka je 1µg všech PCB na jeden kilogram tělesné hmotnosti, což představuje přibližně 22 mg za rok pro člověka o hmotnosti 60 kg.

1.14 Dioxiny - polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF).

Dioxiny je obvyklé označení pro polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF). Jde o látky odvozené od dibenzo-p-dioxinu resp. dibenzofuranu substitucí atomů vodíku atomy chloru. Struktura vypadá takto:



dibenzo-p-dioxin (DD)

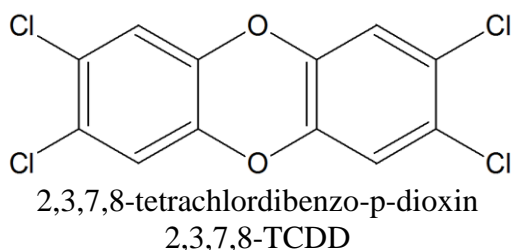


dibenzofuran (DF)

Polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů (PCDD) existuje 75 isomerů, polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF) existuje 135 isomerů.

Vznikají jako vedlejší produkty při výrobě chlorovaných fenolů, některých pesticidů, mohou vznikat při spalování PCB, při chloračním bělení buničiny v papírnách. Vznikají z ligninu a ve spalovnách tuhých komunálních odpadů. Dioxiny jsou známé jako vedlejší reakční produkty při výrobě chlorovaných defoliantů použitých ve vietnamské válce (Agent Orange) a z některých průmyslových havárií (italské Seveso 1976). Patří mezi persistentní organické polutanty, do skupin označovaných výše uvedenými názvy a zkratkami, někdy se zahrnují do jedné skupiny (PCDD/F).

Chemicky i tepelně jsou dioxiny stabilní, UV a denní světlo na ně nepůsobí. Za nejtoxictější působící látku vytvořenou člověkem je pokládán 2,3,7,8 tetrachlordibenzo-p-dioxin:



Často bývá pod pojmem dioxin uváděna pouze tato látka. Uvádí se smrtelná dávka (letální dávka) s padesátiprocentní úmrtností $LD_{50} = 600 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pro člověka o hmotnosti 70 kg to znamená množství 0,042 mg. Karcinogenní a teratogenní účinek byl prokázán pro řadu pokusných zvířat, pro člověka zatím ne. Do potravního řetězce se dostávají deponicemi poletavého popílku na rostliny.

Při výše uvedené **havárii v italském Sevesu** v roce 1976 došlo k úniku 2 kg 2,3,7,8 TCDD. Došlo k zamoření asi 2 000 ha půdy, na následky otravy onemocnělo asi 200 lidí.

1.15 Pesticidy

Pesticidy jsou podle FAO (Food and Agriculture Organization) definovány jako „*sloučeniny nebo směsi sloučenin určené pro prevenci, ničení, potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých činitelů, to znamená nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv*“. Zdroj: Velíšek, 1999.

Tato definice je velmi široká a zahrnuje nejen prostředky pro hubení rostlinných nebo živočišných škůdců (plevele nebo hmyz), ale i prostředky na ochranu materiálů (například dřeva), potravin a člověka a domácích zvířat, nebo k ochraně prostor (deratizace). Z širšího hlediska lze mezi pesticidy zahrnout i prostředky na ochranu potravin.

Pesticidy rozlišujeme většinou podle toho, na které organismy jsou zaměřeny. Rozlišení je uvedeno v následující tabulce 1.2.

Tabulka 1.2.

Rozdělení pesticidů podle cílového škodlivého činitele, na kterého jsou zaměřeny.

Skupina pesticidů	cílový škodlivý činitel
Insekticidy	hmyz
Herbicidy	plevelné rostliny
Fungicidy	plísňe, cizopasně houby
Akaricidy	roztoči
Moluskocidy	měkkýši
Rodenticidy	hlodavci

Termín **zoocidy** se používá jako souhrnný název pro prostředky proti živočišným škůdcům (insekticidy, akaricidy a další).

Uvádí se někdy i další rozlišení

- algicidy, přípravky k hubení řas,
- arboricidy, přípravky k určení k hubení stromů a keřů,
- avicidy, přípravky k hubení ptáků,
- piscicidy, přípravky k hubení ryb,
- nematocidy, přípravky proti háďátkům parazitujícím na kořenech nebo uvnitř rostlin.

Insekticidy se někdy rozlišují jako ovicidy (působí na vajíčka hmyzu) a larvicidy (působí na larvy). Používá se i termín graminicid, což je přípravek k zastavení růstu jednoděložných trav a jedná se tedy o herbicid.

Pesticidy se mohou dělit i podle způsobu aplikace (např. postřiky), podle původu (syntetické látky nebo přírodní látky), podle mechanismu působení (např. inhibitory acetylcholinesterázy), podle působení (např. kontaktní působení).

Uvádí, že bez pesticidů by zemědělská produkce byla o 20 až 50 % nižší. Dnes již klasickým příkladem je pesticid DDT (viz dále), který zachránil před smrtí nebo onemocněním malárií, dysentérií či jinými chorobami desítky miliony lidí. Na druhé straně však působí toxicky (viz dále).

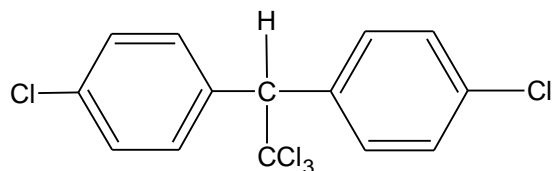
Nejčastěji používané pesticidy jsou na bázi

- chlorovaných uhlovodíků, někdy se používá označení organochlorové sloučeniny,
- organofosfátů,
- karbamátů,
- derivátů triazinů,
- fenoxysterivátů karboxylových kyselin,
- syntetických pyrethroidů,

avšak v literatuře se uvádějí i další skupiny pesticidů, např. na bázi nitrovaných difenyletherů, dipyridilových sloučenin a dalších.

i) Pesticidy na bázi chlorovaných uhlovodíků

Z nich je nejznámější **DDT**, používaný v zemědělství zejména po roce 1945. Jde o 1,1,1-trichlor-2,2-bis-(4-chlorfenyl)ethan, s původním názvem di-p-chlordifenyltrichlor-ethan (odtud zkratka DDT). Struktura DDT vypadá takto:



DDT

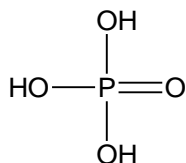
Pesticid DDT se v životním prostředí přeměňuje na DDE (di-p-chlordifenyl-dichlorethylen), což je látka obsahující místo skupiny $-CCl_3$ skupinu $=CCl_2$. DDE se dále přeměňuje na DDD (di-p-chlordifenyl-dichlorethan) se skupinou $-CHCl_2$. U DDE byla prokázána mutagenita a karcinogenita. Rezidua DDT byla prokázána v potravním řetězci, kromě toho bylo zjištěno, že DDT způsobuje u ptáků snížení snůšky vajec a snížení pevnosti skořápky vajec. Postupně proto docházelo k zákazu používání DDT, u nás bylo DDT jako insekticid pro zemědělskou velkovýrobu povolen do roku 1974.

Z chlorovaných pesticidů byl dále používán jako insekticid γ -isomer hexachlorcyklohexanu (zkratka **HCH**, obchodní označení výrobku – **lindan**). Jako fungicidy byly po určitou dobu užívány hexachlorbenzen (zkratka **HCB**) nebo pentachlorfenol (**PCP**). Jako fungicidy se používají i polychlorované cyklo-diény – obchodní názvy **aldrin**, **dieldrin**, **endrin** a další.

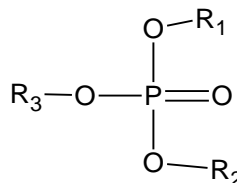
Z této skupiny pesticidů se mezi persistentní organické polutanty řadí DDT a jeho produkt rozkladu DDE, pesticid HCH a výše uvedené cyklo-diény. Většina z nich se řadí do zvlášť nebezpečné skupiny látek označované „jako špinavý tucet POPs“.

ii) Pesticidy na bázi organofosfátů (organofosforových sloučenin)

Jsou to pesticidy odvozené od organických derivátů kyseliny fosforečné, zejména kyseliny thiofosforečné:

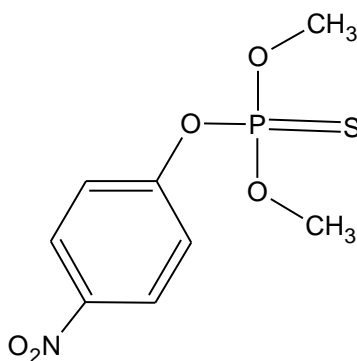


kyselina trihydrogenfosforečná



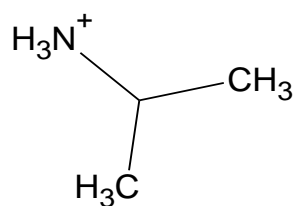
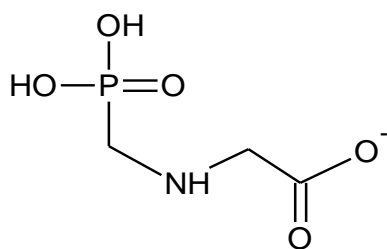
organický ester kyseliny fosforečné
(organofosfát)

Typickým představitelem takového pesticidu je methylparathion



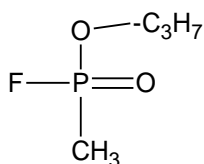
methylparathion

V současnosti často používaný totální herbicid Roundup[®] obsahuje jako hlavní účinnou složku glyfosát s tímto strukturním vzorcem

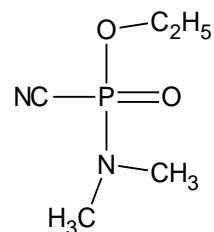


Isopropylaminová sůl glyfosátu

O škodlivosti organofosfátů svědčí i skutečnost, že řada vojenských bojových chemických látek (skupina nervově paralytických látek) je strukturně odvozena od kyseliny trihydrogenfosforečné. Příkladem je tabun nebo sarin s těmito strukturními vzorci:



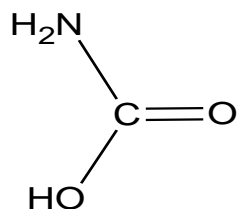
sarin



tabun

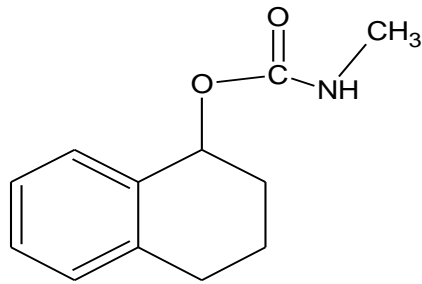
iii) Pesticidy na bázi karbamátů

Jsou odvozeny od kyseliny karbamové



kyseliny karbamové

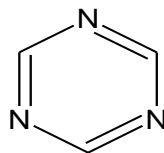
Příkladem pesticidu na bázi kyseliny karbamové je pesticid carbaryl.



carbaryl

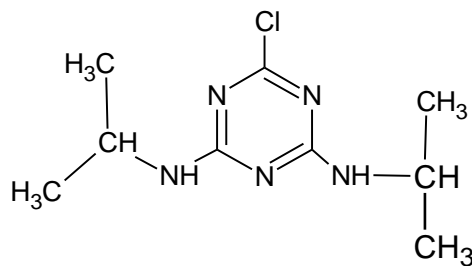
iv) Pesticidy na bázi triazinu

Jsou odvozeny od triazinu



triazin

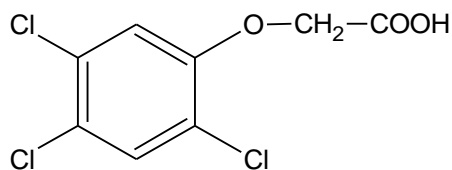
Příkladem je pesticid atrazin



atrazin

v) Pesticidy na bázi fenoxysterivátů karboxylových kyselin

Příkladem je kyselina 2,4,5-trichlorfenoxycetová označovaná zkráceně 2,4,5-T



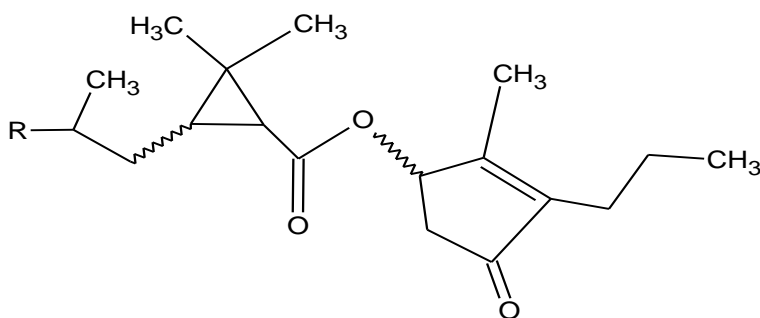
2,4,5-T

Patří mezi herbicidy se selektivním účinkem. Hubí pouze plevele, na kulturní rostliny nepůsobí. Butylestery kyselin 2,4-D a 2,4,5-T byly používány Američany ve vietnamské válce jako defolianty s názvem „**agent orange**“ (podle barvy sudů, v kterých byly přepravovány). Přípravek „agent orange“ obsahoval 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8 TCDD), který vzniká jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny 2,4,5-T (viz část 1.14). Kyselina 2,4,5-T byla v šedesátých letech minulého století vyráběna v tehdejší ČR v chemickém závodu **Spolana Neratovice**.

vi) Pesticidy na bázi syntetických pyrethroidů

Pyretroidy jsou synteticky připravené látky, jejichž struktura je podobná přírodním pyrethrinům. Již v 19. století byl připravován extrakt ze sušených květných úborů některých rostlin z rodu *Pyrethrum* z čeledi *Asteraceae* (hvězdnicovité), zejména *Pyrethrum cinerariifolium*. Extrakt (případně i prášek získaný z extraktu) má insekticidní (ale i repelentní) vlastnosti. **Většina insekticidních prostředků komerčně dostupných v současné době je založena právě na bázi pyrethroidů.**

Pyrethriny jsou v malých dávkách pro člověka neškodné, škodí pouze citlivým jedincům. Působením světla se rozkládají do dvou dnů. Příkladem je allethrin, který je prvním syntetizovaným pyrethrinem. Struktura allethrinu vypadá takto:



allethrin

1.16 Persistetní organické polutanty

Persistentní organické polutanty POPs (persistent organic pollutants) jsou skupinou látek, které patří mezi velmi jedovaté nebo karcinogenní látky, setrvávající v životním prostředí po velmi dlouhou dobu. Kromě termínu persistentní organické polutanty je možné se

setkat i s termíny persistentní bioakumulativní toxické látky (PBTs) nebo persistentní toxické sloučeniny (PTS).

Přehled nejdůležitějších persistentních organických polutantů je uveden v následující tabulce 1.3. (Modifikováno podle Moldan, 2009).

Tabulka 1.3. Přehled nejdůležitějších persistentních organických polutantů. Uvedené zkratky vycházejí z angličtiny.

zkratka	typ sloučenin	poznámka
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky	viz část 1.12
PCB	polychlorované bifenyly	viz část 1.13
PCDD	polychlorované dibenzo-p-dioxiny	viz část 1.14
PCDF	polychlorované dibenzofurany	viz část 1.14
PAC	polycyklické aromatické sloučeniny	viz část PAH (část 1.12)
HAC	halogenované alifatické sloučeniny	viz část 1.10
CP	chlorované parafiny	alkany C ₁₀ až C ₃₀ s 30 až 70% Cl
PBB	polybromované bifenyly	meziprodukty v chemickém průmyslu
PCN	polychlorované naftaleny	hasící pr., ochrana dřeva a další
PCDE	polychlorované difenylétery	pesticidy, náhrada PCB a další
PCS	polychlorované styreny	vedlejší produkty v chemickém průmyslu
PCT	polychlorované terpenyly	náhrada ua PCB
ACB	alkylované chlorbifenyly	náhrady za PCB
PCP	pentachlorfenol	fungicidy, ochrana dřeva, baktericidy
	chlorkvajakoly	vedlejší produkty při bělení papíru
PAE	estery kyseliny ftalové	viz část 1.18
	organokovové sloučeniny	viz část 1.1.1, 1.1.5 a 1.1.11
DDT	di-p-chlordifenyiltrichlorethan	viz část 1.15
DDE	di-p-chlordifenyldichlorethylen	viz část 1.15
HCH	hexachlorcyklohexan	viz část 1.15
	cyklodieny	viz část 1.15
PCC	polychlorované kamfeny	některé pesticidy

Persistentními organickými polutanty se zabývaly mezinárodní konference o životním prostředí v Dánsku (1998) a ve Švédsku (2001). Stockholmská konvence o POPs uvádí následujících 12 látek resp. skupin látek (někdy jsou označovány jako „špinavý tucet“ POPs)

- aldrin
- chlordan
- DDT
- dieldrin
- endrin
- heptachlor
- hexachlorbenzen
- mirex
- toxafen
- PCBs
- PCDDs
- PCDFs

Nicméně v literatuře i v oficiálních dokumentech (např. Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší, přecházejícím hranice států), se uvádí i další persistentní organické polutanty.

1.17 Detergenty a tenzidy

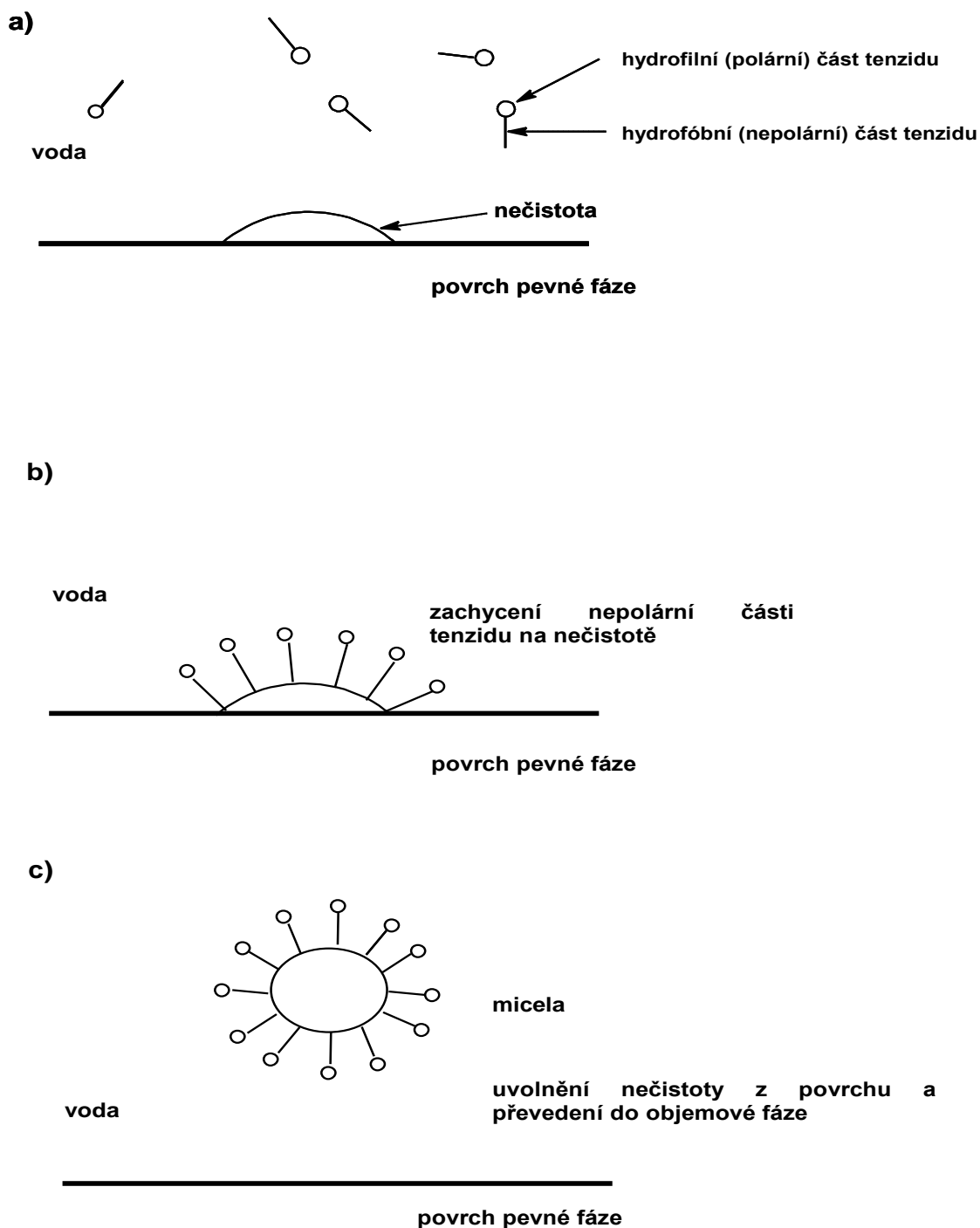
Detergent je čisticí prostředek, je to prostředek komerčně dostupný, který si kupujeme za účelem čištění. **Detergence** je schopnost převádět nečistotu z povrchu pevné fáze do fáze objemové. Kupujeme-li si mýdlo, kupujeme si detergent, za účelem převést nečistoty z povrchu např. rukou do objemové fáze tedy do vody. Nejedná se však pouze o nečistoty v domácnosti (pokožka, nádobí, prádlo), nýbrž i o průmyslové čištění - čištění povrchů kovů při pokovování, čištění motorů apod. Při čištění vždy platí, že ***pokud chceme něco vyčistit, musíme něco jiného znečistit.*** Detergent je směs tenzidu (nebo tenzidů) a dalších látek (viz dále).

Tenzid (někdy také surfaktant) je povrchově aktivní látka, která se samovolně koncentruje (hromadí) na mezifázovém rozhraní a tím snižuje povrchovou resp. mezifázovou energii. Snižováním povrchové energie rozpouštědel (tedy i vody) se usnadňuje odstraňování nečistot. Odstraňování nečistot probíhá podle následujícího obrázku 1.3. Nečistoty jsou většinou nepolární, tedy hydrofóbní (vodu odpuzující) látky, účinná částice tenzidu (molekula, ion) sestává ze dvou částí, a to z polární a nepolární části. Nepolární část se částice zachytí na nepolární nečistotu (jedná se o slabou mezimolekulární interakci), polární (hydrofilní) část směřuje do vody. Částice tenzidu tak obklopí nečistotu a uvolní ji z povrchu pevné fáze. Uvolněná nečistota potom v objemové fázi představuje micelu, koloidní částici, sestávající z nečistoty obklopené molekulami tenzidu. Vzhledem k polaritě koncové částice tenzidu nese micela určitý náboj, který brání seskupování jednotlivých micel do větších celků.

Tenzidy se dělí na ionogenní a neionogenní. Ionogenní tenzidy ve vodném prostředí disociují a jejich účinná částice nese náboj (jsou to ionty). Pokud nesou náboj záporný, jedná se o **tenzidy anionické** (někdy se označují jako anionaktivní), pokud nesou náboj kladný, jedná se o **tenzidy kationické** (někdy se označují jako kationaktivní). Existují i **tenzidy amfolytické**, které nesou náboj buď kladný nebo záporný, podle pH roztoku.

Tenzidy neionogenní netvoří ionty, tj. částice neionogenního tenzidu jsou jako celek bez náboje. V hydrofilní části jsou však dílčí náboje v důsledu přítomnosti polárních vazeb. Dílčí náboje v hydrofilní části umožňují mezimolekulární interakci s molekulami vody vodíkovými můstky. Hydrofóbní části účinných částic tenzidů (iontů nebo molekul) jsou tvořeny dlouhými uhlovodíkovými řetězci, které jsou kovalentními vazbami spojeny s hydrofilními částmi.

Běžným detergentem je **mýdlo**, které obsahuje jako tenzidy sodné soli (v případě pevného mýdla) vyšších mastných kyselin. Ty sestávají z lineárního nerozvětveného uhlovodíkového řetězce zakončeného karboxylovou skupinou (-COOH), s celkovým počtem atomů uhlíku 10 až 22. Patrně nejznámější vyšší mastnou kyselinou je kyselina stearová. Pokud je mýdlo tekuté, obsahuje jako tenzidy draselné soli vyšších mastných kyselin.

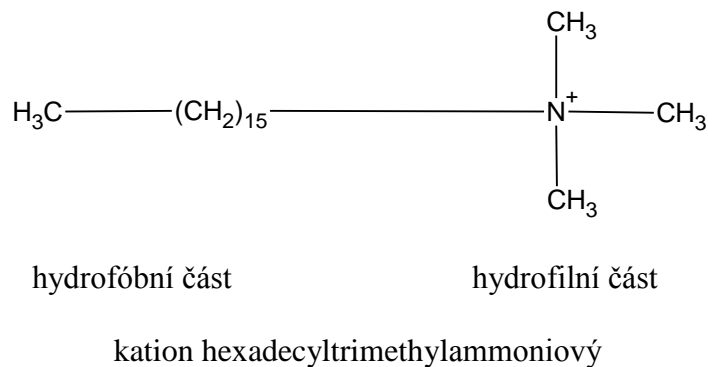


Obr. 1.3. Mechanismus odstraňování nečistoty z povrchu pevné fáze.

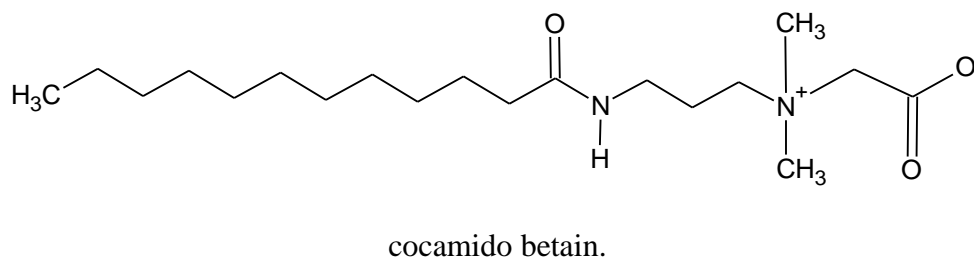
Stearan sodný $C_{17}H_{35}COONa$ ve vodě disociuje za vzniku Na^+ a aniontu stearanového $C_{17}H_{35}COO^-$, který je anionickým tenzidem. Lineární řetězec sedmnácti uhlíku tak představuje hydrofobní (nepolární) část tenzidu, která se orientuje směrem k nečistotě (obr.

1.3). Koncové skupiny COO^- , nesoucí záporný náboj, udělují výsledné micely záporný náboj. Podobným velmi často používaným anionickým tenzidem je laurylethersulfát sodný (zkráceně se často používá název laurethsulfát nebo zkratka z angličtiny SLES). Anionické tenzidy se používají nejčastěji.

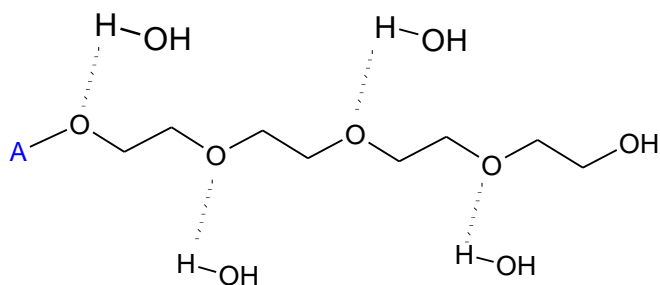
Příkladem kationického tenzidu je hexadecyltrimethylamonium bromid, který ve vodě disociuje na kation (účinná částice)



Příkladem amfolytického tenzidu je cocamidopropyl betain, který má v molekule kladný i záporný náboj. Podle pH roztoku převládá náboj buď kladný, nebo záporný.



Neionogenní tenzidy většinou obsahují oxyethylenové skupiny $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$, kdy n se pohybuje mezi hodnotami 2 až 20 (tenzid je směsí). Vznikají adukty s vodou, čímž se tenzid rozpouští ve vodě s následující strukturou:



adukt neionogenního tenzidu s vodou (A je např. alkyl).

Detergenty, kromě tenzidu (nebo tenzidů) obsahují řadu přísad. Obsah tenzidů činí přibližně 20 %, obsah přísad přibližně 80 %. Z dalších přísad detergenty obsahují zejména:

1. **Změkčovadla vody.** Jedná se o látky odstraňující kationty způsobující tvrdost vody (Ca^{2+} a Mg^{2+}). Nejčastěji jsou používány komplexotvorné polyfosforečnany (zejména $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ - trifosforečnan pentasodný), které odstraňují kationty vápenaté a hořečnaté

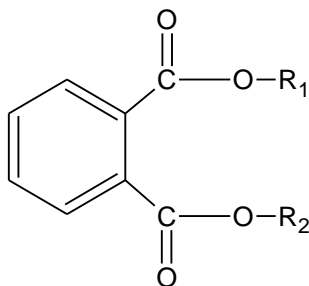
ve formě rozpustných komplexů, takže nedochází ke vzniku nerozpustných sraženin uhličitanů vápenatých a hořečnatých. Obsah změkčovadel v detergentech je 20 až 40 %.

2. **Chemická bělidla** (oxidační činidla). Představují zhruba 30% detergentu a odstraňují případně i štěpí nečistoty. Nejčastěji se jedná o tetrahydrát peroxoboritanu sodného ($\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).
3. **Alkalické přísady**. Představují přibližně 10 % hmotnosti detergentu. Jedná se zejména o různé křemičitany sodné. Posunují pH do alkalické oblasti, v které se z peroxoboritanu uvolňuje aktivní kyslík při nižších teplotách (praní při nižších teplotách), a zabraňují zpětnému vylučování odstraněných nečistot na čištěný povrch.
4. **Ochranné koloidy**. Představují zhruba 2% hmotnosti detergentu. Jedná se o polymerní látky rozpustné ve vodě (např. karboxymethylceluloza) zabraňující zpětnému vylučování odstraněných nečistot na čištěný povrch.
5. **Plniva**. Zpravidla se jedná o síran sodný. Potlačují hygroskopičnost detergentu a zlepšují jeho sypkost.
6. **Další speciální přísady**. Představují obvykle jen desetiny procent hmotnosti detergentu. Jedná se o parfémy, opticky zjasňující prostředky (zvyšují bělost), enzymy schopné rozkládat odolné nečistoty a další.

Tenzidy nejsou používány pouze jako součást detergentů, ale používají se jako součásti flotačních přísad, jako stabilizátory koloidních soustav apod.

1.18 Estery kyseliny ftalové

Strukturně se jedná o látky o vzorci



ester kyseliny ftalové.

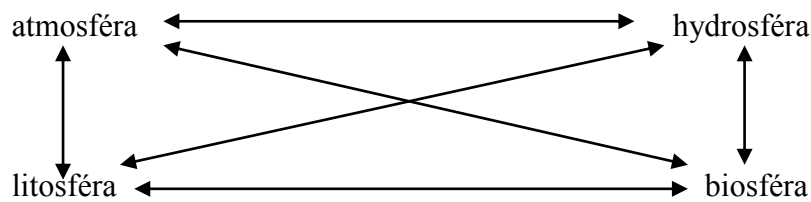
Americký Úřad pro ochranu životního prostředí zahrnul do seznamu prioritních polutantů i šest esterů kyseliny ftalové. Z nich jsou nejvíce rozšířené dibutylftalát ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$) a bis(2-ethylhexyl)ftalát.

Ftaláty patří mezi **plastifikátory (změkčovadla) plastických hmot**, které se do silně změkčeného PVC přidávají v množství až do 35 %. Proto se mohou dostávat do potravin, zejména pokud obsahují tuky a alkohol o koncentraci vyšší než 10 %.

Ftaláty narušují reprodukční schopnost zvířat i lidí, jsou považovány za potenciální karcinogeny.

2. Biogeochemické cykly

Chemické látky se v životním prostředí pohybují jak uvnitř jednotlivých složek životního prostředí (atmosféra, hydrosféra, litosféra, biosféra), tak mezi nimi. Rychlost jejich pohybu i rychlost jejich přeměn je velmi různá. Látky mohou zůstat uloženy v sedimentech nebo v litosféře stovky i více let, některé plyny v atmosféře reagují velmi rychle např. za několik hodin. Koloběh sloučenin, který takto probíhá, bývá označován jako **biogeochemický cyklus**.



Obr. 2.1. Znárodnění pohybu chemických látek mezi jednotlivými složkami životního prostředí.

Biogeochemické cykly představují většinou děje odehrávající se v globálním (celosvětovém měřítku) a zachycují pohyb a přeměny rozhodujících látek pro určitý prvek za určité období, nejčastěji za období jednoho roku. Za rozhodující látky považujeme ty sloučeniny určitého prvku, jejichž množství je v celosvětovém měřítku největší. Mohou však zahrnovat i pohyb resp. přesuny jedné látky, např. koloběh (cyklus) vody. Nejdůležitější biogeochemické cykly z hlediska životního prostředí jsou cykly uhlíku, kyslíku a dusíku, významné jsou i cykly fosforu a síry.

Chemická látka se v dané složce životního prostředí může hromadit, ubývat nebo její množství může být konstantní. Záleží na tom, jaký je poměr mezi tokem vstupující látky a tokem vystupující látky. Tokem se rozumí množství látky (vstupující nebo vystupující z dané složky životního prostředí) za jednotku času. Pokud např. množství CO_2 vstupujícího za rok do atmosféry je vyšší než množství CO_2 odebírané z atmosféry za rok, bude množství CO_2 v atmosféře růst. Protože celkový objem atmosféry Země je v podstatě konstantní, poroste i koncentrace CO_2 v atmosféře. Pokud bude množství CO_2 vstupujícího za rok do atmosféry menší než množství CO_2 odebíraného z atmosféry za rok, bude se množství CO_2 v atmosféře snižovat, což znamená, že se koncentrace CO_2 v atmosféře bude snižovat.

U biogeochemických cyklů rozeznáváme tři základní látkové oběhy (cykly):

- 1) cyklus geologický, který je buď tektonický, nebo sedimentární,
- 2) cyklus hydrologický (odpařování, srážky, pohyb vod po povrchu),
- 3) cyklus biochemický (výměna látek mezi živými organismy a okolím).

2.1 Hydrologický cyklus

Základem života na Zemi je voda a sluneční energie, přičemž sluneční energie je rozhodující hnací silou hydrologického cyklu vody. Hydrologický cyklus vody je ze všech globálních cyklů nejmohutnější a umožňuje i fungování ostatních cyklů. Zahrnuje zásoby vody v jednotlivých zásobnících a toky vody. Vzhledem k množství vody na Zemi se zásoby většinou uvádí v milionech km³ a toky v milionech km³ za rok.

Zásoby vody na Zemi jsou uvedeny v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1. Zásoby vody na Zemi (mil. km³)

Oceány a moře	1 370
Ledovce	29
Podzemní voda	9,5
Řeky a jezera	0,13
Atmosféra	0,013

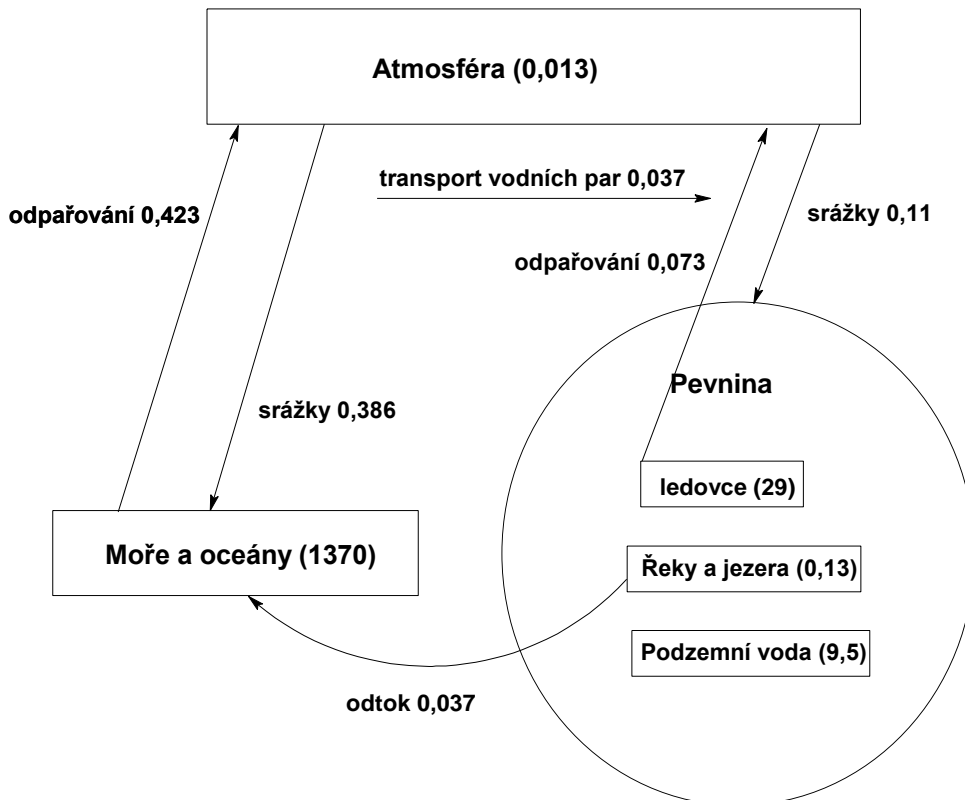
Toky vody na Zemi jsou uvedeny v tabulce 2.2.

Tabulka 2.2. Toky vody na Zemi, údaje jsou uvedeny v mil. km³ za rok. Zdroj: Townsend, 2010.

Odpařování z moří a oceánů	0,423
Srážky do moří a oceánů	0,386
Srážky na pevninu	0,11
Odpařování a sublimace z ledovců	0,073
Transport vodních par v atmosféře z moří a oceánů nad pevninu	0,037
Odtok řekami (angl. runoff)	0,037

Schématicky je hydrologický cyklus znázorněn na obr. 2.2. Některá schémata hydrologického cyklu uváděná v literatuře jsou podrobnější, zahrnují např. vodní páry uvolňované dýcháním (transpirace), rozlišují cyklus sladkovodní (limnický) a mořský (marinní) apod. Hydrologické cykly se často liší i v číslech.

Hydrologický cyklus se zabývá pouze jednou chemickou sloučeninou, vodou. Voda se přitom pohybuje mezi jednotlivými složkami životního prostředí, její chemické složení se nemění, mění se případně její skupenství. V tom se liší od následujících cyklů. Např. biogeochemický cyklus uhlíku sleduje pohyb oxidu uhličitého, biomasy, uhličitánů a dalších látek.



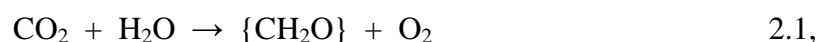
Obr. 2.2. Hydrologický cyklus vody, údaje jsou uvedeny v mil. km³ (zásoby) nebo v mil. km³ za rok (toky). Zdroj: Townsend, 2010.

2.2 Cyklus uhlíku

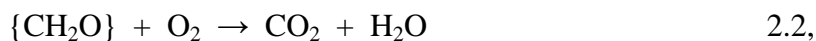
Cyklus uhlíku je jedním z nejdůležitějších biogeochemických cyklů, zejména z toho důvodu, že uhlík je nejdůležitějším biogenním prvkem. Zjednodušený cyklus uhlíku je znázorněn na následujícím obrázku 2.3. Znázorňuje **proces fotosyntézy**, kdy **autotrofní organismy** odebírají z atmosféry oxid uhličitý a mění ho na sacharidy (zejména polysacharidy) a kyslík. Autotrofní organismy tak tvoří organickou hmotu z hmoty anorganické (minerální) tedy z oxidu uhličitého. **Dýcháním** část oxidu uhličitého vracejí do atmosféry. Autotrofní organismy jsou spotřebovávány **heterotrofními organismy**, které dýcháním část uhlíku opět vracejí do atmosféry ve formě oxidu uhličitého. Heterotrofní organismy tak na rozdíl od organismů autotrofních spotřebovávají organickou hmotu (organicky vázaný uhlík). Heterotrofní i autotrofní organismy odumírají a přeměňují se mikrobiálními pochody na oxid uhličitý, v případě anaerobního rozkladu (rozklad za nepřístupu vzduchu) se uvolňuje i methan.

Uvedené pochody lze velmi zjednodušeně vyjádřit následujícími rovnicemi

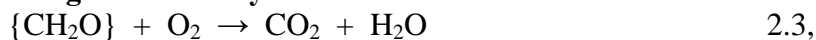
fotosyntéza



dýchání



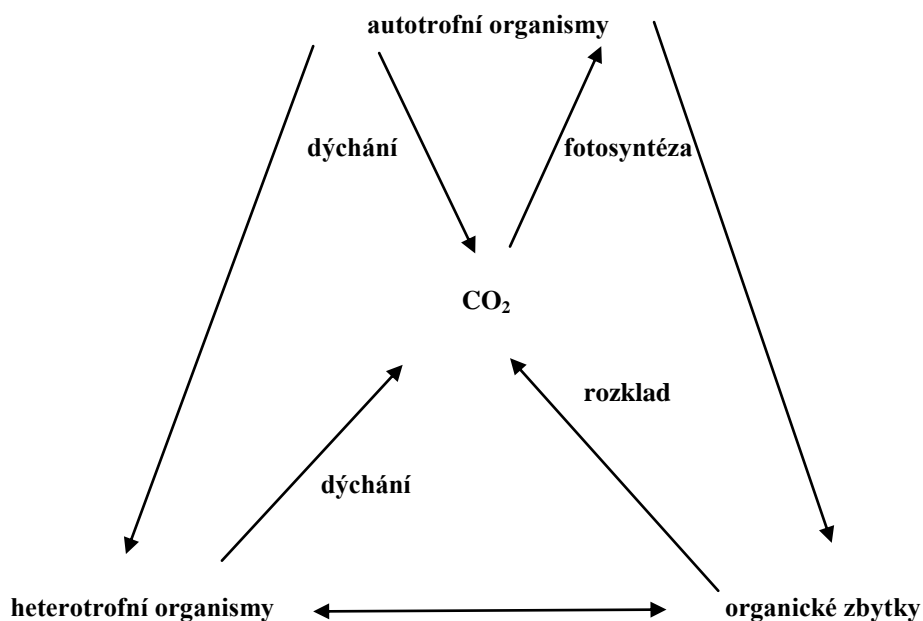
aerobní rozklad mrtvé organické hmoty



anaerobní rozklad mrtvé organické hmoty

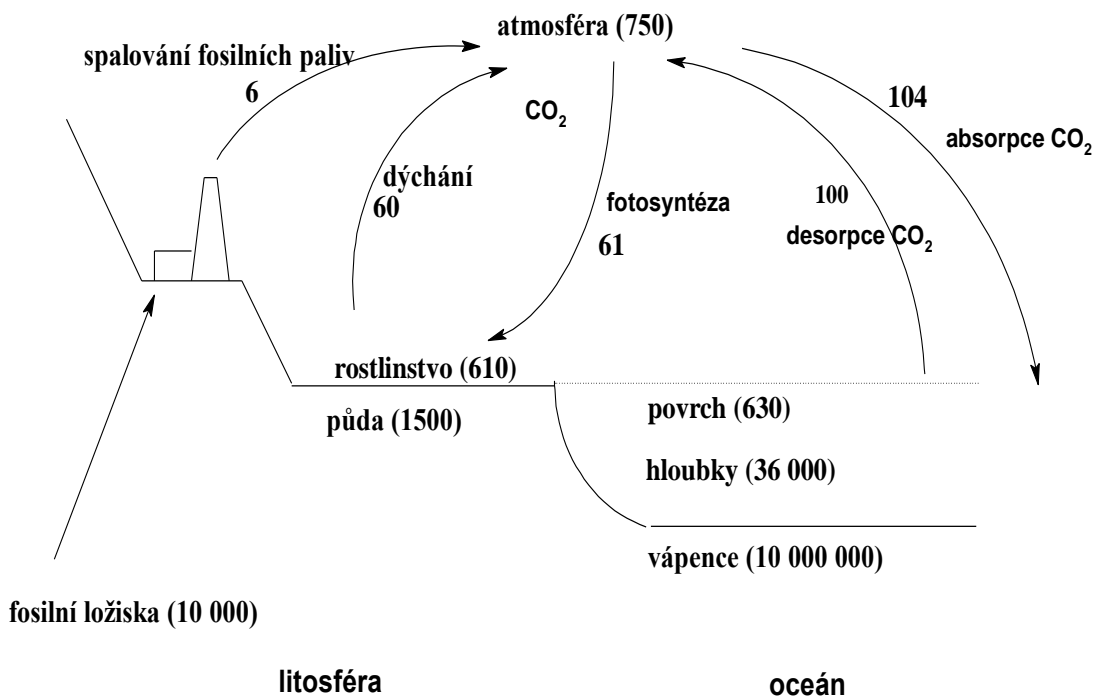


Označení $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ zjednodušeně představuje biomasu, sestávající zejména z uhlíku, vodíku a kyslíku přibližně ve stechiometrickém poměru 1 : 2 : 1. Přítomnost ostatních prvků není pro zjednodušení uvažována.



Obr. 2.3. Zjednodušený biochemický cyklus uhlíku.

Zjednodušený cyklus uhlíku na obr. 2.3 neuvádí zásoby sloučenin, neuvádí kvantitativní údaje a nezahrnuje ani antropogenní činnosti. Následující obrázek 2.4 zobrazuje podrobnější cyklus uhlíku.



Obr. 2.4. Biogeochemický cyklu uhlíku. Čísla v závorkách uvádějí množství zásob přepočítané na elementární uhlík v petagramech (tedy 10^{15} g C), čísla u šipek uvádějí roční přesuny sloučenin uhlíku přepočítané na elementární uhlík v 10^{15} g C. Zdroj: Jech, 1996.

Cyklus na obr. 2.4 zahrnuje roční toky pro antropogenní činnost, fotosyntézu a procesy dýchání. Uvádí i roční toky pro fyzikální procesy absorpce a desorpce oxidu uhličitého v mořích a oceánech.

U každého biogeochemického cyklu je vhodné si uvědomit, kde jsou uloženy největší zásoby, a které toky jsou největší. U cyklu uhlíku představují největší zásoby sedimenty (zejména ve formě uhličitánů), při odběru uhlíku z atmosféry je rozhodujícím procesem absorpce oxidu uhličitého z atmosféry v oceánech. Fotosyntéza je druhým největším „odběratelem“ oxidu uhličitého z atmosféry. Desorpce (uvolňování) oxidu uhličitého z oceánů představuje největší vstup uhlíku (ve formě oxidu uhličitého) do atmosféry. Vstup uhlíku do atmosféry vyvolaný antropogenní činností (spalování fosilních paliv) nepředstavuje rozhodně položku největší.

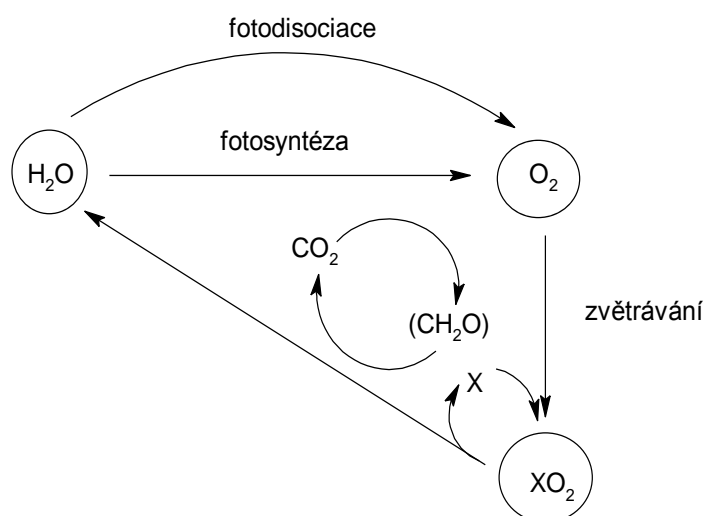
V atmosféře se uhlík vyskytuje ve formě oxidu uhličitého (v současnosti je koncentrace asi 390 ppm), methanu (asi 1,75 ppm) a oxidu uhelnatého (0,1 ppm). Údaje představují koncentraci v čisté (neznečištěné) atmosféře, jednotka ppm značí jednu miliontinu objemu – part per milion. Uhlík v hydrosféře se vyskytuje zejména ve formě iontů HCO_3^- , v menším množství jako ionty CO_3^{2-} , případně ve formě rozpuštěného oxidu uhličitého $\text{CO}_2(\text{aq})$, resp ve formě rozpuštěných, případně i nerozpuštěných organických látek. Biochemickým cyklem projdou látky přibližně za 20 let. Platí, že část biomasy přechází do sedimentů (v tomto případě se již jedná o biogeochemický cyklus), ze kterých se uvolňuje řádově za stovky až tisíce let.

2.3 Cyklus kyslíku

Kyslík se vyskytuje v atmosféře (přibližně 21 % obj.), kde se vyskytuje v menším množství i ve formě oxidů (uhlíku, síry, dusíku i jiných). Množství kyslíku v atmosféře bylo a je rozhodujícím způsobem ovlivňováno **fotosyntézou**. Kyslík je nejčastější prvek zemské kůry, v zemské kůře je přibližně 46,6 % kyslíku.

Množství kyslíku v atmosféře je ovlivňováno zejména fotosyntézou (viz rovnice 2.1), která bývá označována jako zpětně vazebný mechanismus. Při rostoucím obsahu oxidu uhličitého v atmosféře dochází ke zrychlení tvorby biomasy, rostoucí koncentrace kyslíku naopak tvorbu biomasy zpomaluje. Zásahy člověka do tohoto mechanismu (např. kácení deštných pralesů, nebo produkce oxidu uhličitého) tento rovnovážný mechanismus ovlivňují.

Zjednodušený cyklus kyslíku je znázorněn na obr. 2.5.



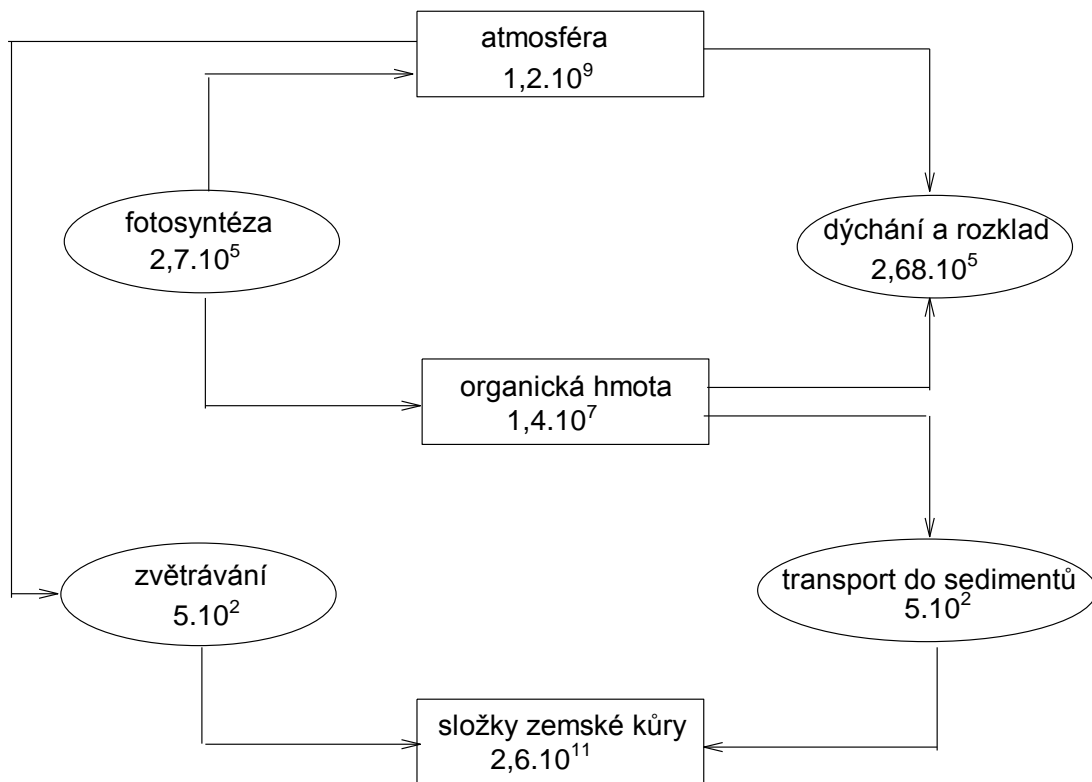
Obr. 2.5. Zjednodušené schéma cyklu kyslíku. X znamená např. síru, uhlík nebo dusík. Zdroj: Holoubek, 1990.

Zjednodušený cyklus kyslíku zahrnuje jen nejdůležitější procesy, zejména fotosyntézu a **procesy dýchání**, zahrnuje současně i rozkladné procesy mrtvé organické hmoty. V tomto smyslu je cyklus kyslíku podobný cyklu uhlíku. Zahrnuje však i proces **fotodisociace** (někdy označovaný jako **fotolýza**), odehrávající se zejména ve vyšších atmosférických vrstvách. Při tomto procesu dojde působením ultrafialového záření a případně dalších látek k rozštěpení vazeb mezi atomy vodíku a kyslíku a následně ke vzniku molekul kyslíku. Část kyslíku se spotřebovává i na chemické zvětrávání. Příkladem chemického zvětrávání může být oxidace pyritu (disulfidu železa) podle rovnice



Chemickému zvětrávání podléhají i jiné sulfidické rudy a řada nerostných surovin. Cyklus popisuje i možnost přítomnosti jiných oxidů v atmosféře, než je oxid uhličitý. Stejně jako u zjednodušeného cyklu uhlíku, neobsahuje zjednodušený cyklus kyslíku žádné kvantitativní údaje ani o zásobách kyslíku v jednotlivých složkách životního prostředí, ani o tocích mezi jednotlivými složkami.

Podrobnější cyklus kyslíku je uveden na obr. 2.6.



Obr. 2.6. Biogeochemický cyklus kyslíku. Údaje v obdélnících představují zásoby v milionech tun, údaje uvedené v elipsách představují toky v milionech tun za rok. Cyklus nezahrnuje kyslík obsažený v zásobách vody. Zdroj: Schlesinger, 1991.

Jak je zřejmé z obr. 2.6, největší zásoby kyslíku jsou v zemské kůře, méně kyslíku je v atmosféře, nejmenší zásoby kyslíku jsou v organické hmotě. Rozhodující množství kyslíku do atmosféry vstupuje fotosyntézou, největší odběr kyslíku z atmosféry se spotřebuje na dýchání a na aerobní rozklad mrtvé organické hmoty. Menší část kyslíku se transportuje do sedimentů (zejména ve formě uhličitánů) a do zemské kůry (ve formě oxidů nebo oxoaniontů).

2.4 Cyklus dusíku

V atmosféře je přibližně 78 % elementárního dusíku, vázaný dusík se v atmosféře vyskytuje v podstatně menší míře ve formě oxidů (N_2O , NO a NO_2) a rovněž ve formě amoniaku. Celkové množství všech dusíkatých sloučenin v zemské kůře je velmi nízké (cca 0,002 %), dusík však patří mezi hlavní živiny rostlin. Procesy, které se odehrávají v cyklu dusíku, jsou

- asimilace,
- mineralizace (resp. amonifikace),
- nitrifikace,
- denitrifikace,
- fixace a
- proces anammox

Asimilace

Asimilace představuje procesy, kterými rostlina z vnějšího prostředí zabudovává do svého těla látky minerální, případně i látky organické, nebo je využívá pro získání energie. V případě dusíku rostliny využívají anionty dusičnanové, v menší míře kationty amonné a vytváří z nich aminokyseliny, chlorofyl a další látky.

Mineralizace

Mineralizace je obecně proces, kdy se látka organická přeměňuje na látku anorganickou. V případě cyklu dusíku to znamená, že organicky vázaný dusík v odumřelé rostlinné hmotě je mikrobiálními procesy převáděn na dusík amoniakální, tedy na amoniak resp. amonné kationty. Zjednodušeně lze tento průběh popsat rovnicí

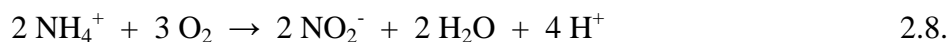


resp. rovnicí



Nitrifikace

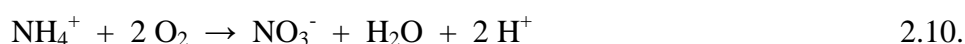
Nitrifikace je proces, při kterém dochází k aerobní oxidaci amoniakálního dusíku na dusičnany, které jsou pro rostliny hlavním zdrojem dusíku. Prvním krokem nitrifikace je nitritace, což je přeměna amoniakálního dusíku na dusitany (anion dusitanový NO_2^-) nitritačními bakteriemi (např. *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* a další) podle rovnice



Dusitany jsou přeměňovány dále na dusičnany nitratačními bakteriemi (např. *Nitrobacter*) podle rovnice



Sumární rovnice pro průběh nitrifikace potom vypadá takto



Denitrifikace

Denitrifikace je proces, který využívají některé bakterie (např. *Pseudomonas*) a některé houby při nedostatku kyslíku na přeměnu dusičnanů na plynný dusík. Souhrnnou reakci je možné vyjádřit rovnicí



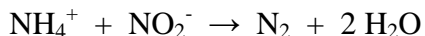
Průběh podle rovnice 2.11 za vzniku elementárního dusíku je při denitrifikaci rozhodující. V omezené míře však mohou vznikat i oxidy dusíku.

Fixace dusíku

Fixace dusíku (taktéž diazotrofie) je proces, kdy se elementární atmosférický dusík váže pomocí některých bakterií (např. *Azotobacter*, *Rhizobium* apod.) jako organicky vázaný dusík v rostlinné hmotě. Proces fixace se odehrává v kořenovém systému těch rostlin, s kterými žijí uvedené organizmy v symbióze (např. čeleď bobovitých a olše).

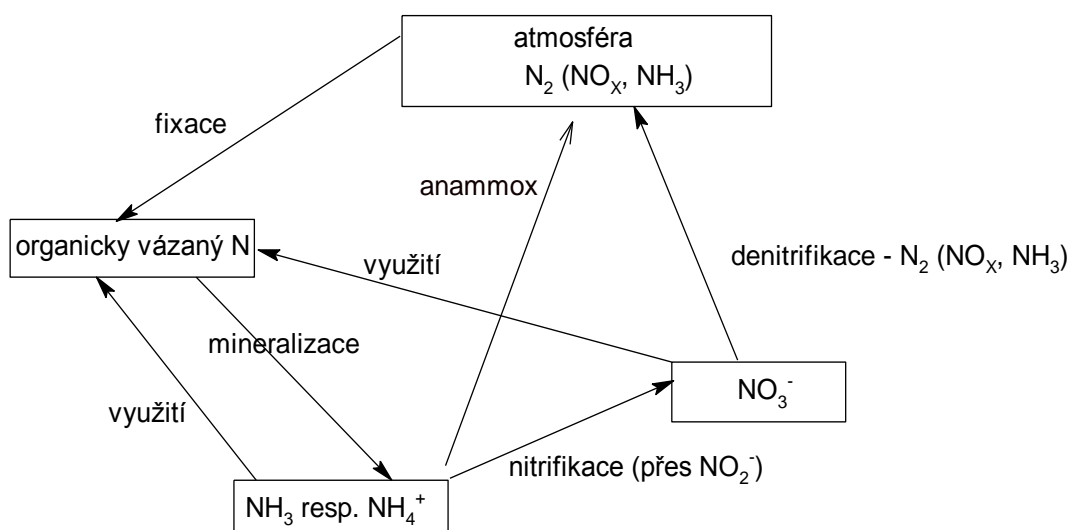
Proces anammox

Proces označovaný jako anammox je relativně nový proces, ve starší literatuře není proto uváděn. Název procesu je zkratkou z anglického „anaerobic ammonium oxidation“, jedná se tedy o anaerobní oxidaci amoniaku. Byl objeven v Holandsku, na přelomu 20. a 21. století a probíhá díky organismu pojmenovanému *Brocadia anammoxidans*, který oxiduje amoniak na dusík. Předpokládá se, že proces probíhá podle reakce



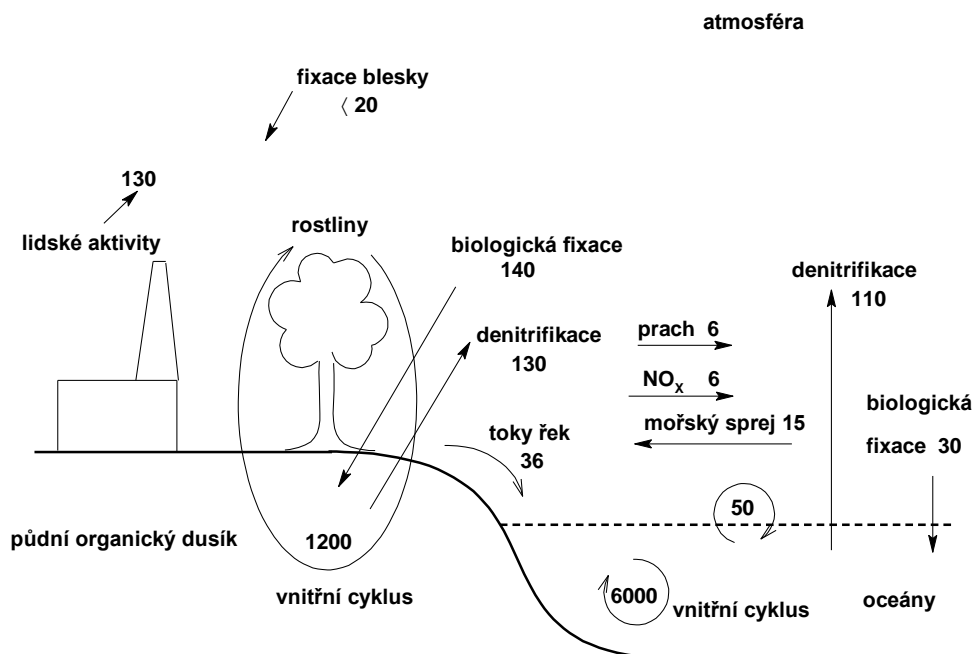
2.12.

Zjednodušené schéma cyklu dusíku je znázorněno na obrázku 2.7.



Obr. 2.7. Zjednodušené schéma cyklu dusíku. Využitím se rozumí odběr dusíku ve formě amoniakálního nebo dusičnanového dusíku rostlinami. Zdroj: Boháček, 2007.

Podrobnější cyklus dusíku je uveden na obr. 2.8. Cyklus zahrnuje mimo výše uvedené procesy i proces fixace atmosférického dusíku oxidací blesky, i když v množství, které je výrazně nižší, než je biologická fixace. Uvedené schéma nezahrnuje proces anammox, v době vydání uvedené publikace ještě nebyl znám.



Obr. 2.8. Biogeochemický cyklus dusíku (nezahrnuje proces anamnox). Zásoby jsou uvedeny v milionech tun dusíku, toky v milionech tun dusíku za rok. Zdroj: Schlesinger, 1991.

Největší zásoby dusíku jsou v atmosféře, kde je množství dusíku (včetně elementárního dusíku) odhadováno na $3,9 \cdot 10^{15}$ t. V mořích a oceánech jsou zásoby dusíku pětikrát větší, než zásoby dusíku na pevnině. Antropogenní vstupy do cyklu dusíku (ve formě oxidů zejména ze spalovacích procesů) jsou srovnatelné se vstupy biologickou fixací.

Zásobování rostlin potřebnými dusičnany lze zabezpečit buď přirozenými statkovými hnojivy, nebo průmyslově vyrobenými dusičnanovými hnojivy. Hnojení průmyslovými hnojivy se provádí jednorázově a v půdě tak vznikne přebytek dusičnanového hnojiva. Rostlina odebírá dusičnany z půdy příliš rychle do svého organismu a potom dusičnany postupně zpracovává. Rostlina tak může být sklizena s příliš velkou koncentrací nespotřebovaných dusičnanů. Při hnojení statkovými hnojivy dodáváme rostlinám převážně amoniakální dusík, který se postupně nitrifikací přeměňuje na dusičnany. Množství dusičnanů v půdě je dáno rozdílem mezi rychlostí, jakou dusičnany vznikají nitrifikací, a rychlostí, jakou rostliny dusičnany odebírají a rychlostí denitrifikace. Při hnojení statkovými hnojivy je proto množství dusičnanů v půdě výrazně nižší, než při jednorázovém přidání průmyslově vyrobených dusičnanových hnojiv.

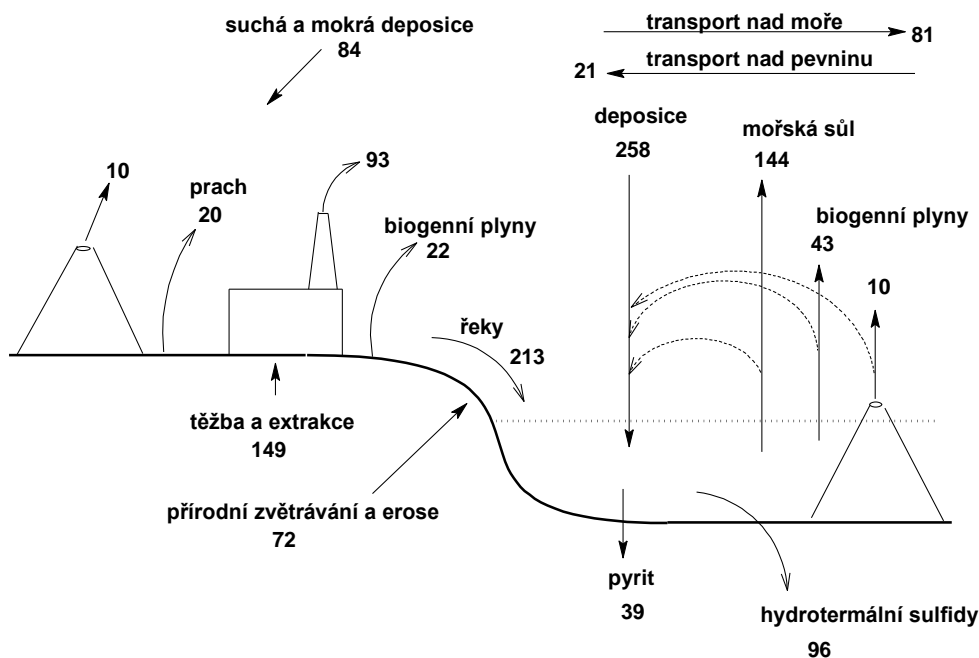
2.5 Cyklus síry

Na zemském povrchu se síra vyskytuje ve formě síranů, ve větších hloubkách ve formě sulfidů. V mořích a oceánech se vyskytuje zejména ve formě síranů díky zvětrávání hornin (např. pyritu - FeS₂). V organické hmotě se podílí především na stavbě proteinů (aminokyseliny cystein a metionin). V atmosféře se vyskytuje zejména ve formě oxidu siřičitého a sulfanu. Jak oxid siřičitý, tak sulfan se dostávají do atmosféry biogenním (tj. přírodním resp. přirozeným způsobem), tak způsobem antropogenním. Obě látky se dostávají do atmosféry vulkanickou činností, vyskytují se i minerální vody s relativně vysokým obsahem sulfanu. Organicky vázaná síra se v mrtvé organické hmotě rozkládá mikrobiálně na H₂S (mineralizace) podle obecné rovnice



2.13.

Sulfan se do atmosféry dostává i z průmyslových výrob, ale největším antropogenním zdrojem síry v atmosféře je oxid siřičitý uvolněný do atmosféry spalováním uhlí.



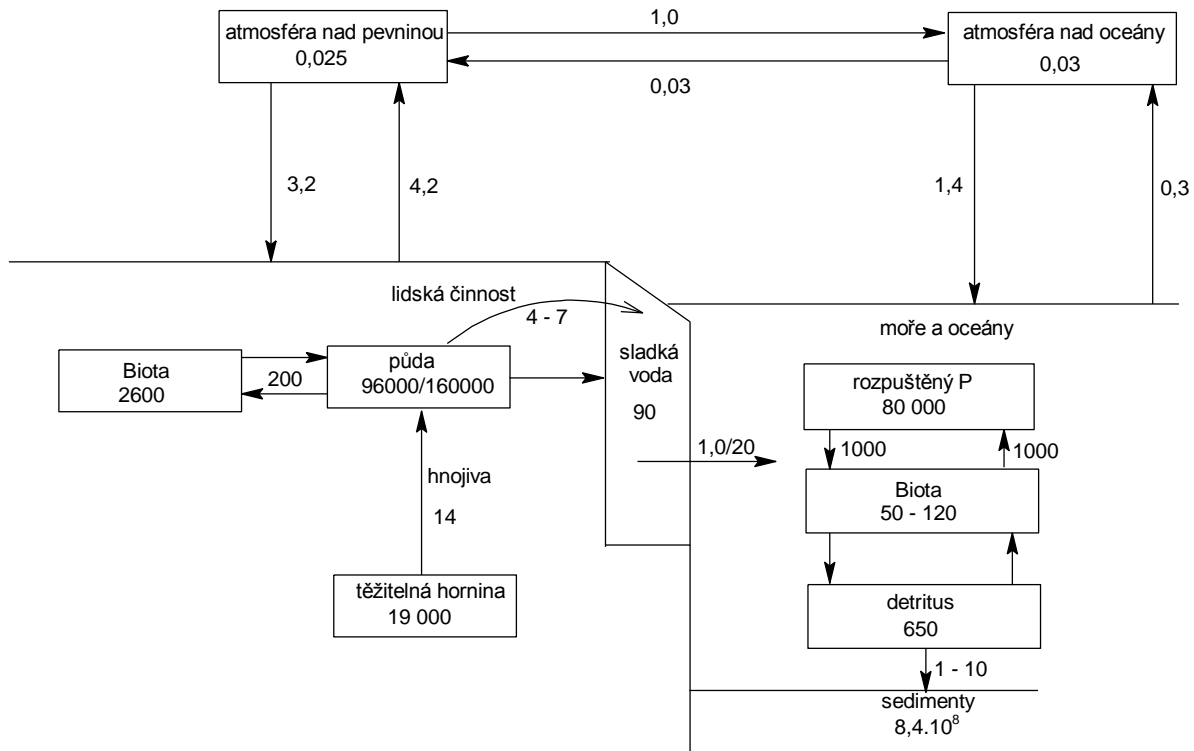
Obr. 2.9 Cyklus síry. Údaje jsou uvedeny v milionech tun síry za rok. Zdroj: Schlesinger, 1991.

Jak je z obrázku 2.9 patrné, patří znečištění atmosféry antropogeními zdroji k největším vstupům do atmosféry (hned po mořské soli, která obsahuje vysoký podíl síranových iontů). Cyklus síry na obr. 2.9 neuvádí zásoby síry, které vypadají takto:

- sedimentární horniny $7\,800 \cdot 10^{12}$ tun síry,
- podmořské horniny a sedimenty $2\,375 \cdot 10^{12}$ tun síry,
- oceány a moře $1\,280 \cdot 10^{12}$ tun síry,
- atmosféra $3,6 \cdot 10^{12}$ tun síry a
- organická hmota celkem $5,62 \cdot 10^9$ tun síry.

2.5 Cyklus fosforu

Globální cyklus fosforu je uveden na následujícím obrázku 2.10.



Obr. 2.10. Cyklus fosforu. Obdélníky představují zásoby sloučenin fosforu přepočítané na elementární fosfor v milionech tun. Šipky představují toky sloučenin fosforu v milionech tun fosforu za rok. Zdroj: Schlesinger, 1991.

Cyklus fosforu na rozdíl od předcházejících cyklů vykazuje některé výrazné odlišnosti. Fosfor netvoří významnější plynné sloučeniny, proto je obsah sloučenin fosforu v atmosféře velmi malý. V atmosféře se vyskytují ve stopových množstvích buď pevné, nebo kapalné fosforečnanové aerosoly. Stejně tak i přenos těchto částic v atmosféře mezi pevninou a oceány je málo významný. Na rozdíl od jiných cyklů, neuplatňují se u sloučenin fosforu významné mikrobiální přeměny. Podstatná část fosforu se v přírodě vyskytuje ve formě tetraoxofosforečnanů, z nichž některé jsou prakticky nerozpustné (vápníku, železa a hliníku). Proto jsou u zásob v půdě a transportu sladké vody do oceánů uvedeny dva údaje. První údaj se týká rozpustných látek, druhý látek nerozpustných látek. Fosfor patří mezi hlavní živiny rostlin, přičemž rostliny využívají fosfor ve formě hydrogenfosforečnanů nebo dihydrogenfosforečnanů. **Detritus** značí drobné částice vzniklé rozkladem organismů, případně anorganického původu, vznášející se ve vodě. Z číselných údajů uvedených v cyklu fosforu je zřejmý silný vliv člověka na cyklus fosforu.

3. Přeměny chemických látek v životním prostředí

Tato část se zabývá způsoby přeměn chemických látek v životním prostředí, zejména polutantů. Nezabývá se přesuny chemických látek mezi jednotlivými složkami životního prostředí, nebo uvnitř jedné složky. To je náplní oboru označovaného jako chemodynamika.

V životním prostředí se chemické látky přeměňují zejména procesy

1. fotochemickými,
2. chemickými a
3. procesy za účasti biomasy.

3.1 Fotochemické procesy

Fotochemické procesy jsou procesy odehrávající se za účasti fotonů resp. za spolupůsobení elektromagnetického záření. Odehrávají se proto zejména v atmosféře. V hydrosféře a pedosféře se mohou odehrávat pouze do takové hloubky, do jaké jsou fotony schopny proniknout. Budeme se proto nejprve zabývat vlastnostmi a druhy elektromagnetického záření.

3.1.1 Elektromagnetické záření

Základními veličinami, které popisují vlastnosti elektromagnetického vlnění, jsou vlnová délka λ a kmitočet (frekvence) ν . Mezi oběma veličinami platí vztah

$$c = \lambda \cdot \nu \quad 3.1.$$

Elektromagnetické vlnění vykazuje vlastnosti vln i vlastnosti korpuskulárních částic. Některé jevy, které nastávají při interakci elektromagnetického záření s hmotou, lze lépe vysvětlit na základě vlastností vln, některé jevy lze však vysvětlit lépe za předpokladu, že elektromagnetické záření se chová jako proud korpuskulárních částic. To je podstatou korpuskulárně vlnového dualismu. Elektromagnetické záření si lze potom představit jako proud elementárních částic nazvaných Einsteinem fotony, jejichž energie je dána rovnicí

$$\varepsilon = h \cdot \nu \quad 3.2,$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), ν je frekvence elektromagnetického záření (s^{-1}), ε je energie fotonu (J). Z rovnice plyne, že čím větší je frekvence záření, tím větší je energie fotonů. Vztah mezi energií fotonů a vlnovou délkou získáme dosazením za ν z rovnice 3.1 ($\nu = c/\lambda$) do rovnice 3.2, potom

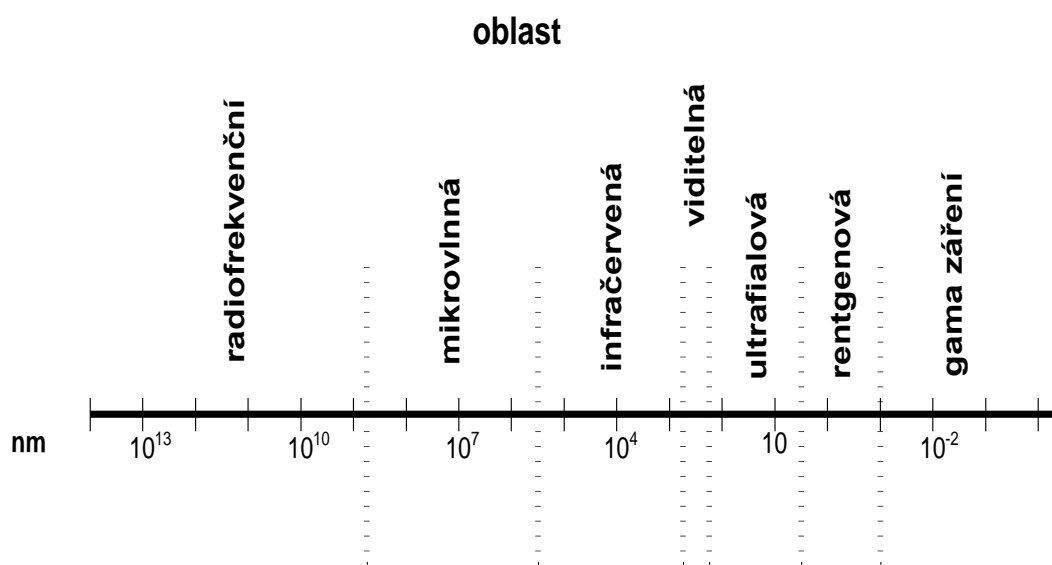
$$\varepsilon = h \cdot c/\lambda \quad 3.3.$$

Z rovnice 3.3 vyplývá, že čím větší je vlnová délka elektromagnetického záření, tím nižší je energie fotonů.

Celkové **spektrum elektromagnetického záření** se dělí na řadu frekvenčních oblastí. Dělení znázorňuje tabulka na následujícím obrázku 3.1. Na obrázku je uvedena vlnová délka elektromagnetického záření λ v nm. Elektromagnetické záření o vlnových délkách kratších než přibližně 0,1 nm je označováno jako **γ záření**, navazující oblast elektromagnetického záření o větších vlnových délkách (do 10 nm) je označována jako **rentgenová oblast**. Fotony

příslušející oblastem rentgenového záření i γ záření jsou fotony s energií dostatečnou k vyrazení subvalenčních elektronů (tj. elektronů z nevalenčních atomových orbitalů). Jsou to fotony, jejichž velká energie je rovněž příčinou značné schopnosti poškozovat živé organismy.

Fotony v následující **oblasti ultrafialového záření** mají nižší energii, než je energie fotonů rentgenového záření. Energie těchto fotonů rovněž může při interakci s molekulami chemických látek vyvolávat různé fotochemické reakce. Je to také záření, které je částečně absorbováno ozonem v atmosféře, zejména tou částí atmosféry, která nese pro svůj relativně vysoký obsah ozonu název ozonová vrstva.



Obr. 3.1. Rozdělení spektra elektromagnetického záření. Vlnová délka je uvedena v nanometrech a sestupně (od vyšších vlnových délek k nižším).

Fotochemickou reakcí se obvykle rozumí chemická reakce, která probíhá za spolupůsobení fotonů. Aby proběhla jakákoliv fotochemická reakce, musí nejdříve dojít k absorpci elektromagnetického záření, tj. k absorpci fotonů částicemi dané chemické látky. Pokud částice látky (atom, molekula, ion) absorbuje foton, zvýší se její energie o hodnotu ε která je dána rovnicemi 3.2 resp. 3.3. V dalším se proto budeme zabývat absorpcí fotonů (elektromagnetického záření) chemickými látkami.

3.1.2. Absorpce elektromagnetického záření

Absorpce monochromatického elektromagnetického záření je popsána **Bouguerovým-Lambertovým-Beerovým zákonem**, který říká, že diference intenzity elektromagnetického záření dI , která je absorbována absorbující látkou je přímo úměrná koncentraci c této látky a diferenci délky dráhy dx , kterou záření v chemické látce prochází:

$$\frac{dI}{I} = -\alpha \cdot c \cdot dx \quad 3.4,$$

kde I je intenzita elektromagnetického záření, α je koeficient úměrnosti, c je koncentrace absorbující látky, x je délka dráhy, kterou elektromagnetické záření prochází. V rovnici je znaménko minus, neboť intenzita elektromagnetického záření se vlivem absorpce snižuje. Závislost intenzity elektromagnetického záření na délce dráhy x získáme integrací, kdy pro $x = 0$ je $I = I_0$.

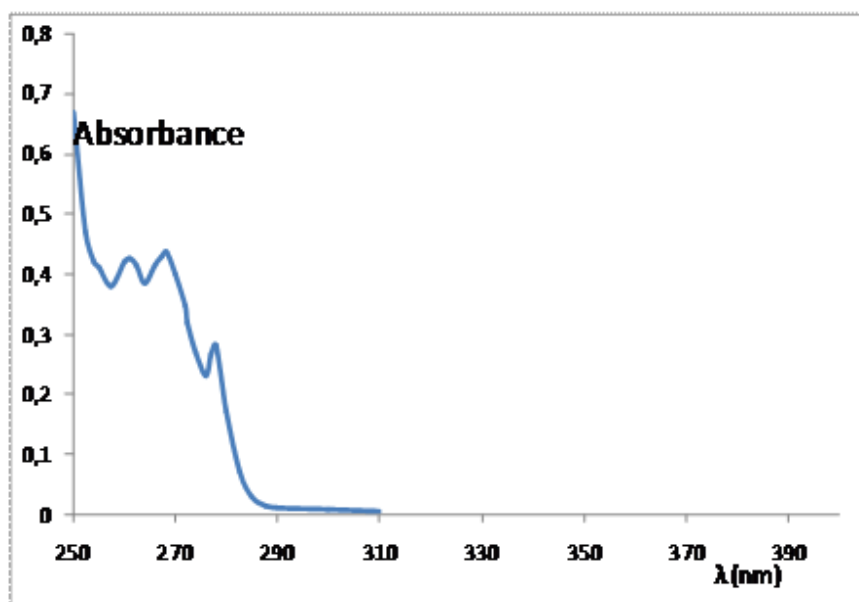
$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_{I_0}^I d \ln I = - \int_0^x \alpha \cdot c \cdot dx \quad 3.5.$$

Pokud je prostředí homogenní ($c = \text{konst.}$), získáme vztah

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha \cdot c \cdot x \quad 3.6.$$

Bouguerův-Lambertův-Beerův zákon platí striktně pro monochromatické záření. Koeficient úměrnosti α závisí na vlnové délce, tato závislost je pro každou chemickou látku jiná. Pro některé vlnové délky může být koeficient úměrnosti α roven nule. Pokud je $\alpha = 0$, znamená to, že absorpce fotonů s touto energií resp. při odpovídající vlnové délce neprobíhá. Pokud nedochází k absorpci (pohlcování) fotonů, nemůže dojít ani k fotochemické reakci.

Závislost absorpce elektromagnetického záření na vlnové délce pro danou chemickou látku se nazývá **absorpční spektrum** dané látky. Absorpční spektrum každé látky vymezuje oblasti vlnových délek, při kterých se elektromagnetické záření vůbec neabsorbuje, i oblasti, v kterých se absorbuje více či méně. Příklad absorpčního spektra je zobrazen na obr. 3.2 pro případ známého pesticidu DDT, kde je absorpce vyjádřena jako absorbance (viz popis obrázku). Z obrázku je zřejmé, že DDT absorbuje elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek kratších než 280 nm, tedy v oblasti ultrafialového záření. V oblasti elektromagnetického záření vyšších vlnových délek než 280 nm DDT záření prakticky neabsorbuje. Na zemský povrch však dopadá zejména světelné záření v rozsahu vlnových délek přibližně od 400 nm do 800 nm, v menší míře i ultrafialové záření o vlnových délkách menších než 400 nm. Intenzita elektromagnetického záření o vlnových délkách nižších než 280 nm je proto na zemském povrchu velmi malá. Z toho vyplývá, že pesticid DDT bude podléhat případným fotochemickým reakcím velice pomalu, protože první krok pro uskutečnění fotochemické reakce, tj. absorpce elektromagnetického záření, bude probíhat ve velmi omezené míře.



Obr. č. 3.2 Absorpční spektrum DDT – Závislost absorbance DDT na vlnové délce.
Absorbance $A = -\log I/I_0$, význam symbolů je uveden u rovnic 3.4 až 3.6.

Změření absorpčního spektra konkrétní chemické látky tak představuje první možnost posouzení, zda by chemická látka mohla podléhat v životním prostředí fotochemickým přeměnám. Platí ovšem, že absorpce elektromagnetického záření je pro uskutečnění fotochemické reakce podmínkou nezbytnou, nikoliv však dostačující.

Dojde-li k absorpci elektromagnetického záření, platí, že molekula nebo atom absorbují pouze jeden foton, a vznikne excitovaná molekula nebo atom. Např. proběhne reakce



kde označení hvězdičkou v horním indexu značí energeticky excitovaný vtaň. Molekuly nebo atomy v excitovaném stavu jsou reaktivnější, tj. reagují rychleji, příp. probíhají reakce, které by s neexcitovanými molekulami nebo atomy neprobíhaly. Možnosti reakcí, které mohou u excitovaných molekul nebo atomů jsou zejména následující:

- 1) **Fyzikální zhášení**, které lze uvést na příkladu excitované molekuly kyslíku, která fotonem předanou energii předá jiné molekule nebo atomu (M) a zvýší tím kinetickou energii částice M.



- 2) **Disociace molekuly** za vzniku **radikálů**, tedy částic s nepárovým elektronem. Pro excitovanou molekulu vodíku potom disociace za vzniku dvou atomů vodíku vypadá takto



Tečka u symbolu kyslíku znázorňuje nepárový elektron. Ne vždy bývá v literatuře nepárový elektron u symbolů vyznačován. Aby došlo k rozštěpení molekuly vodíku podle

rovnice 3.8, musí být energie dodaná fotonem na převedení do excitovaného stavu vyšší, než je disociační energie vazby mezi atomy vodíku.

- 3) **Přímá reakce** s jinými molekulami nebo atomy. Příkladem takové reakce je reakce excitované molekuly kyslíku s molekulou ozónu vedoucí ke vzniku atomu kyslíku a dvou molekul kyslíku v základním (neexcitovaném) stavu



- 4) **Luminiscence** je pochod, při kterém excitovaná molekula ztratí energii vyzářením elektromagnetického záření. Příkladem je rovnice

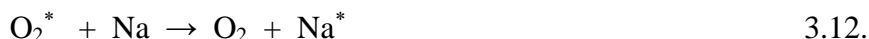


Pokud se energie vyzáří téměř ihned po převedení do excitovaného stavu, mluvíme o **fluorescenci**, pokud po delší době, mluvíme o **fosforescenci**. Pokud excitovaná částice vznikla chemickým procesem, mluvíme o **chemiluminiscenci**. Příkladem chemiluminiscence by byl děj, kdy chemickou reakcí



vzniknou excitované molekuly NO_2^* a ty by pak vyzářovaly fotony dle rovnice 3.10.

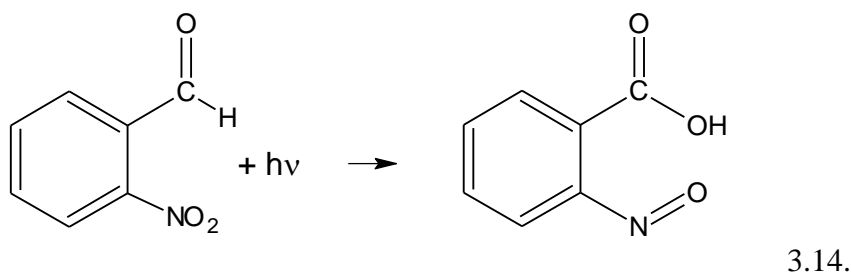
- 5) **Intermolekulární přenos energie** (mezi molekulami) je převedení energie z excitované molekuly nebo atomu na jinou molekulu nebo atom, přičemž tato nová částice přejde do vzbuzeného stavu (energie není využita na zvýšení kinetické energie jako v případě fyzikálního zhášení – viz 1). Příkladem je reakce



- 6) **Intramolekulární přenos energie** (uvnitř molekuly) je přenos energie z excitovaného atomu v molekule na jiný atom v téže molekule. Obecná rovnice pro intramolekulární přenos energie vypadá takto



- 7) **Spontánní izomerizace** je uvedena na příkladu přeměny o-nitrobenzaldehydu na kyselinu o-nitrosobenzoovou vlivem elektromagnetického záření. Přeměna vypadá takto



Uvedená přeměna se využívá k měření expozice elektromagnetickému záření.

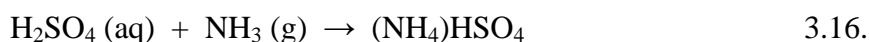
8) **Fotoionizace** je reakce vedoucí až ke vzniku iontu, resp. k uvolnění elektronu, jak je uvedeno v následující rovnici



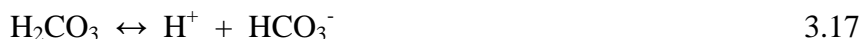
Fotochemické reakce se mohou v přírodě uskutečňovat pouze tam, kam pronikne elektromagnetické záření. Odehrávají se proto zejména v atmosféře, a budou probírány v následující čtvrté části, zabývající se atmosférou. V hydrosféře se mohou uskutečňovat pouze tam, kam pronikne sluneční záření, a možnost fotochemických reakcí v pedosféře je v podstatě zanedbatelná.

3.2 Chemické reakce a rovnováhy

Chemické reakce se odehrávají ve všech složkách životního prostředí. V atmosféře se odehrávají kromě fotochemických reakcí i reakce čistě chemické, což jsou chemické reakce bez působení fotonů resp. elektromagnetického záření. Příkladem takové reakce může být reakce plynného amoniaku, který reaguje s kyselinou sírou rozpuštěnou v aerosolových částicích vody. Kyselina sírová vzniká v atmosféře řadou reakcí, zejména z SO_2 vzniklého spalováním uhlí obsahujícího síru. Reakci amoniaku s takto vzniklou kyselinou sírou lze popsat rovnicí



Ve vodném prostředí (tedy v hydrosféře i v půdní vodě) se ustaluje řada relativně složitých iontových rovnovážných reakcí i za účasti rozpuštěných plynů. Známým příkladem je rovnováha, která se ustavuje mezi atmosférickým oxidem uhličitým, oxidem uhličitým rozpuštěným ve vodě (podle Henryho zákona) a těmito následujícími iontovými rovnováhami



a



Významné chemické reakce odehrávající se v atmosféře, hydrosféře a pedosféře budou projednány v kapitolách, které se těmito částmi životního prostředí zabývají. Zde bude probrán pouze jeden významný typ chemických reakcí, který hraje významnou roli při přeměně chemických látek v hydrosféře i v půdních vodách a tím je hydrolýza.

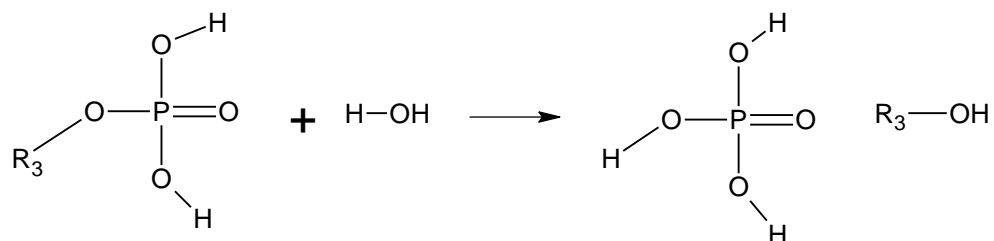
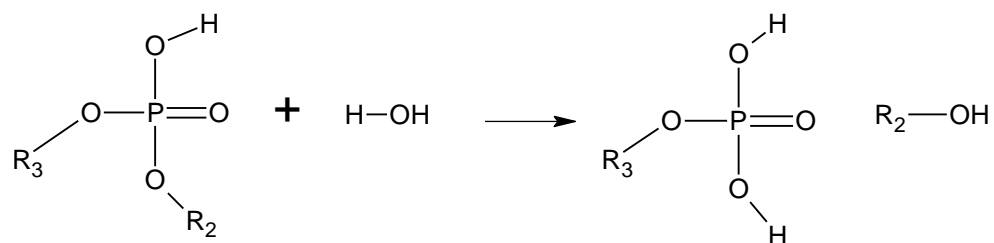
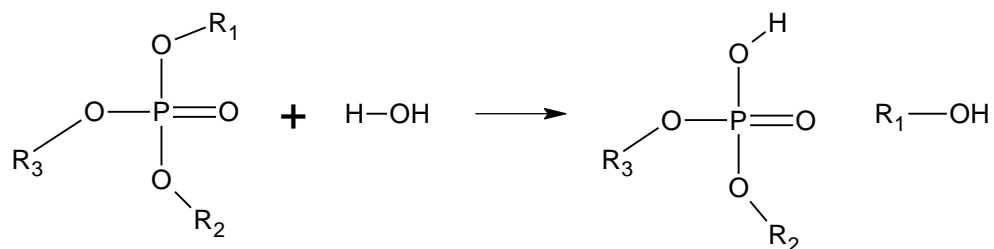
3.2.1 Hydrolýza

Hydrolýza je obecně reakce s vodou. Hydrolýze podléhá mnoho chemických látek, z těch, které jsou polutanty, podléhají hydrolýze zejména některé pesticidy a to zejména pesticidy ze skupiny organofosfátů nebo karbamátů (viz část 1.15).

Organofosfáty jsou organické deriváty kyseliny trihydrogenfosforečné resp. kyselin trihydrogentiofosforečných. Jejich hydrolýza je obecně znázorněna v následujících rovnicích. V rovnicích je uvedena pouze forma obecného organického derivátu kyseliny trihydrogenfosforečné, v případě, že se bude jednat o organický derivát kyselin

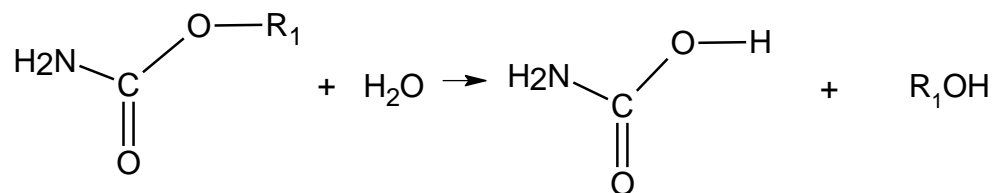
trihydrogentiofosforečné, bude průběh reakcí obdobný. Uvedený příklad zobrazuje obecný organofosfát se třemi organickými substituenty R1 až R3.

Obecná hydrolýza organofosfátů



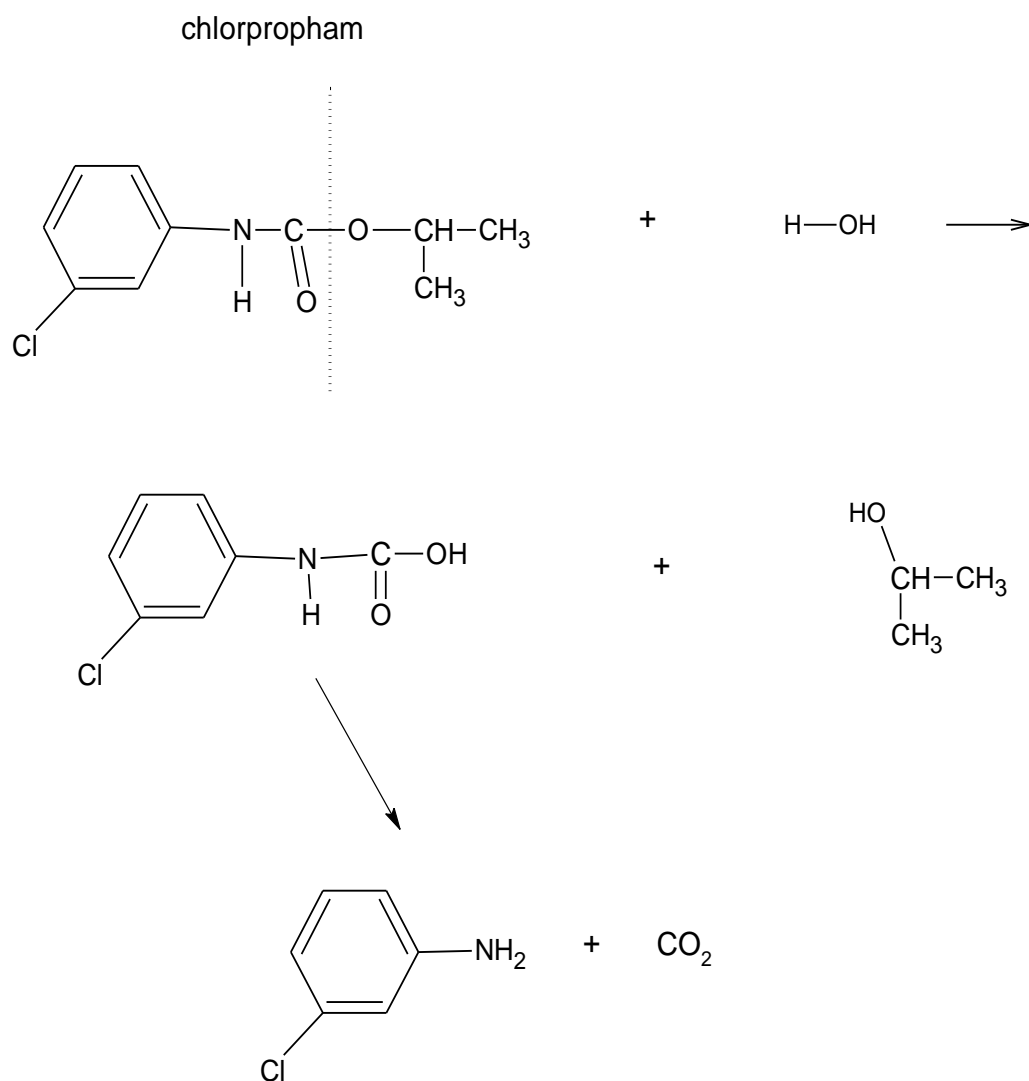
3.19.

Podobně probíhá i hydrolýza pesticidů na bázi karbamátů.



3.20

U konkrétního pesticidu mohou po hydrolýze probíhat i další reakce, jak je uvedeno na příkladu hydrolýzy pesticidu chlorprophamu



3.21.

Rychlost chemické degenerace pesticidů hydrolýzou se často hodnotí jako doba, za kterou poklesne původní množství (nebo koncentrace) na poloviční hodnotu, a uvádí se jako ukazatel $\tau_{1/2}$. Protože reakce hydrolýzy nejsou obvykle reakcemi prvního řádu, jedná se o ukazatel pouze přibližný. V následující tabulce 3.1 je uveden ukazatel $\tau_{1/2}$ pro některé komerční pesticidy.

Tabulka 3.1 Doba, za kterou poklesne původní množství (nebo koncentrace) na poloviční hodnotu ($\tau_{1/2}$) pro některé pesticidy.

Pesticid (obchodní název)	$\tau_{1/2}$
Phosmet	7,1 hodiny
Dialifor	14 hodin
Malathion	10,5 dne
Dicaphon	29 dnů
Chlorphysifos	53 dnů
Parathion	130 dnů

3.3 Procesy za účasti biomasy

Procesy přeměny chemických látek v životním prostředí za účasti biomasy lze rozdělit na procesy, kdy:

- 1) Chemická látka z životního prostředí prostoupí stěnu buňky a stane se součástí rostlinného nebo živočišného organismu. Takové procesy u živočišných organismů jsou náplní toxikologie. **Obecná toxikologie** se zabývá vztahy mezi chemickými látkami a jejich působením na živé organismy, **toxikologie životního prostředí** se zabývá znečištěním životního prostředí chemickými látkami a jejich působením na zdraví člověka a živočichů. V této části se budeme zabývat pouze případem, kdy chemická látka je odstraňována z životního prostředí rostlinou. V tomto případě se jedná o **fytořemediaci**.
- 2) Chemická látka je potravou pro mikroorganismy. Těmito procesy se zabývá samostatný a rozsáhlý vědní obor - **mikrobiologie**. Vzhledem k tomu, jak významným způsobem zasahují mikrobiální procesy do mnoha procesů v životním prostředí, jsou v další části probrány nejdůležitější mikrobiální procesy odehrávající se v jednotlivých složkách životního prostředí.
- 3) Chemická látka je zachycena na povrchu živé nebo i mrtvé biomasy. Takový proces bývá označován jako **biosorpce**.

3.3.1 Fytořemediace

Fytořemediace je proces využívající zelených rostlin k přeměně, akumulaci nebo odstranění chemikálie ze životního prostředí. Pojem **řemediace** zahrnuje všechny metody odstraňování nebo snižování koncentrace polutantů z životního prostředí (z latinského *remederi* – uzdravit), pojem **bioremediace** zahrnuje procesy odstraňování polutantů nebo snižování koncentrace polutantů z životního prostředí působením biologických činitelů. Biologickým činitelem se rozumí živá či odumřelá biomasa, tedy např. bakterie, sinice, kvasinky, vláknité houby, rostliny, řasy, mechy, terestriální rostliny, vodní rostliny, plankton a další. Fytořemediace je použitelná pouze pro povrchová znečištění, tam kam dosáhne kořenový systém.

Fytořemediace probíhá buď jako **fytoředekontaminace** nebo **fytoředegradace**. Při fytoředekontaminaci se látka chemicky nemění, hromadí se v rostlině a po určité době se rostlina sklídí i s nakumulovanou chemickou látkou. Podle toho, o jakou chemickou látku se jedná, rostlina se zpracuje buď tepelně nebo chemicky, nebo zůstane uložena. Při fytoředegradaci se chemická látka v rostlině chemicky změní, změněná látka je zabudována do rostlinné struktury nebo je vyloučena do atmosféry.

Výhody fytořemediace jsou

- nízké náklady (využívá především energie slunečního záření),
- minimálně poškozujee okolí,
- je dobře přijímána veřejností,
- může docházet až k mineralizaci,
- je vhodná pro různé kontaminanty (široká škála možností).

Nevýhody fytořemediace jsou

- probíhá pomalu,
- probíhá pouze do hloubky kořenů,
- odstranění není úplné (i tam, kam kořeny dosahují),
- proces může být ovlivněn kontaminovanou látkou (rostlina při větším stupni znečištění odumře).

Mechanismus, jakým je chemická látka odebírána a případně dále přeměňována, probíhá několika způsoby (Kučerová, 1999).

- Chemická látka se adsorbuje na povrchu kořenů. Jedná se často o hydrofóbní látky, které se váží na povrchu. V tomto případě se jedná o fytořekontaminaci, kdy se rostlina musí následně sklídit a zpracovat, případně skladovat.
- Chemická látka se kořeny absorbuje, zabuduje se do rostlinné tkáně buď v původní formě, nebo se transformuje na produkty. Produkty mohou v rostlině setrvat, přeměňovat se na jiné produkty, odpařit se z rostliny, nebo se přeměnit a uvolnit ve formě CO₂ a H₂O.
- Kořenový systém rostliny uvolní enzymy schopné přeměňovat organické látky (např. dehaloganázy, peroxidasy) v půdě.
- Rostliny vytvářejí v kořenovém systému prostředí napomáhající růstu hub, které metabolizují organické polutanty.

Příklady některých rostlin odstraňujících konkrétní chemické látky jsou uvedeny v následující tabulce 3.2.

Tabulka 3.2

Příklady rostlin, které odstraňují konkrétní chemickou látku. Zdroj: Kučerová, 1999.

Rostlina	Odstraňovaná chemická látka	Poznámka
stolístek	trinitrotoluen (TNT)	po týdnu poklesne obsah TNT ze 128 ppm na 10 ppm
hybridní topoly	dusičnany	obsah ve spodní vodě poklesne z 50-100 mg/l na 5 mg/l
hybridní topoly	atrazin	obsah poklesne na 10 až 20% původní hodnoty
vojtěška	chlorované organické látky	
cukina	dibenzofurany	
mrkev	DDT	
dýně	dibenzofurany	

Při úvahách o použití konkrétních rostlin je však třeba zvažovat nejen množství polutantu odebraného rostlinou (množství polutantu na hmotnost rostliny), ale i množství

biomasy vytvořené rostlinou resp. množství odebraného polutantu z jednotky plochy případně i jiné ukazatele (viz následující tabulka 3.3).

Tabulka 3.3. Údaje o odebírání Cd a Zn prostřednictvím tařice, penízku a kukuřice. Zdroj: Kučerová, 1999.

Rostlina	Tvorba biomasy	Cd v biomase	Zn v biomase	Odebraný kov z ha
Tařice	0,77 t/ha	8-9 mg/kg		6-7 g Cd
Penízek	0,47 t/ha		2000 mg/kg	980 g Zn
Kukuřice	20 t/ha	1 mg/kg	200mg/kg	20 g Cd + 4 kg Zn

Přestože penízek i tařice vykazují vyšší odběr Zn a Cd (vyjádřený v mg kovu na kg biomasy) než kukuřice, vzhledem k množství vytvářené biomasy je pro odstranění obou kovů úspěšnější kukuřice.

Fytoremediace je prakticky využívána v kořenových čističkách (**vegetační kořenové čističky**). Jsou to čističky použitelné pro kapacitu 5 až 500 ekvivalentních obyvatel, využitelné např. pro horské chaty, kempy, penziony, rodinné domy a podobně. Většinou jsou dvoustupňové, kdy po odstranění hrubých nečistot následuje 1. stupeň čističky, který je tvořen obvykle dvěma rákosovými poli, na které jsou čerpadlem dopravovány homogenizované surové splašky, kde dochází k aerobnímu zhumusování nerozpuštěných látek. Druhý stupeň je tvořen polem, které je osázené několika druhy mokřadních rostlin (např. rákos obecný, zblochan vodní), na kterém se odpadní voda zbaví větší části nerozpuštěných látek a dočistí se.

Výhody kořenových čističek:

- přirozené zvládnání kolísání zátěže znečištění (jak kolísání hydraulické, tak látkové),
- funkčnost po celý rok,
- nízké provozní náklady,
- snadná údržba,
- životnost 20 až 30 let.

Kořenové čističky lze považovat za speciální biotop, spočívajícího ze šterkového filtru a působení kořenového systému rostlin a působení mikroorganismů. Nejedná se tedy o působení pouze rostlin (fytořemediaci), ale i o působení mikroorganismů.

3.3.2 Mikrobiální procesy

Mikrobiální procesy v životním prostředí patří svým rozsahem k procesům neopomenutelným. Byly zmíněny v druhé části (biogeochemické cykly) a v této části budou připomenuty, některé významné mikrobiální procesy budou uvedeny nově.

3.3.2.1 Mikrobiální procesy sloučenin dusíku

- **Asimilace** – využívání dusičnanového a v menší míře amoniakálního dusíku rostlinami na tvorbu organicky vázaného dusíku (viz text v předcházející druhé části).

- **Mineralizace** – přeměna organicky vázaného dusíku na dusík amoniakální (viz text a rovnice 2.6 a 2.7 v předcházející druhé části).
- **Nitrifikace** – přeměna amoniakálního dusíku na dusík dusičnanový (viz text a rovnice 2.8 až 2.10 v předcházející druhé části).
- **Denitrifikace** – přeměna dusičnanového dusíku zejména na elementární dusík (viz text a rovnice 2.11 v předcházející druhé části).
- **Fixace molekulárního dusíku** – přeměna elementárního atmosférického dusíku na organicky vázaný dusík (viz text v předcházející druhé části).
- **Proces anammox** – anaerobní oxidace amoniaku (viz text a rovnice 2.12 v předcházející druhé části).

3.3.2.2 Mikrobiální procesy sloučenin uhlíku

- **Aerobní rozklad** mrtvé organické hmoty (viz rovnice 2.3 v předcházející druhé části).
- **Anaerobní rozklad** mrtvé organické hmoty (viz rovnice 2.4 v předcházející druhé části).

Z hlediska některých petrolejářských odpadů i z hlediska ropných havárií jsou důležité mikrobiální procesy, které oxidují alkany. Mezi mikroorganismy schopné degradovat uhlovlíky patří *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium* a *Nocardia*. Nejčastějším iniciačním krokem je oxidace koncové skupiny CH_3 na CO_2 .

3.3.2.3 Mikrobiální procesy sloučenin síry

Jedná se především o proces **mineralizace**, kdy se organicky vázaná síra přeměňuje na sulfan (viz rovnice 2.13 v předcházející části). Jak je upozorněno v první části, vznikají při mineralizaci organicky vázané síry i malá množství dalších látek, jako jsou dimethylsulfid, karbonylsulfid, sulfid uhličitý a dimethylsulfid.

Mikrobiálním procesem označovaným jako **desulfurizace** je redukce síranových aniontů (ale i aniontů siřičitanových, thiosíranových nebo tetrathionanových) na sulfan. V části o procesech probíhajících v hydrosféře bude zmíněna i účast mikroorganismů působících při vzniku kyselých důlních vod.

3.4 Biosorpce

Biosorpce se obvykle rozumí proces vázání chemické látky na povrchu mrtvé nebo živé organické hmoty. Pokud se chemická látka dostává i do vnitřku biomasy, mluvíme obvykle o **bioakumulaci**. Rozlišování obou pojmů (biosorpce a bioakumulace) však nebývá vždy důsledně dodržováno. Fytoremediace (viz část 3.3.1) může být procesem bioakumulace (pokud je chemická látka absorbována rostlinou) nebo procesem biosorpce (chemická látka je vázána na povrchu kořenů). Záleží na konkrétním případě, tedy o jakou chemickou látku a jakou rostlinu se jedná. Fytoremediace však zahrnuje pouze živé rostliny, biosorpce může zahrnovat i odumřelé rostliny i nižší organismy, např. bakterie.

Adsorpce obecně je vázání chemických látek na povrch pevných látek, z tohoto hlediska je biosorpce jedna z možností adsorpce, a to v tom případě, kdy se adsorpce odehrává na biomase, ať již živé nebo odumřelé. Adsorpce bude dále zmíněna v části o hydrosféře, v které bude podrobněji diskutován případ adsorpce na pevných částicích rozptýlených v hydrosféře nebo na pevné fázi ohraničující pedosféru,

Biosorpce se jednak odehrává v přírodě samovolně, je však využívána i průmyslově. Příkladem přirozeně probíhajícího procesu biosorpce je např. vázání kationtů těžkých kovů huminovými látkami, které tvoří běžnou a přirozenou součást půdy. Při znečištění půdy těžkými kovy dochází k vázání kationtů huminovými látkami v půdě a platí, že čím více půda obsahuje huminových látek, tím více váže těžké kovy na svém povrchu a zabraňuje tak jejich pronikání do spodních vod (Tinsley, 1979). Huminové látky vážou nejen látky znečišťující, ale i látky nezbytné pro růst rostlin (viz část 6.6). Vázáním živin huminovými látkami se živiny v půdě akumuluji, a mohou tak být rostlinami účinněji využity.

Experimentálně byla sledována velmi široká paleta možných sorbentů. Jako příklady lze uvést: řasy, kůra z jehličnatých stromů, skořápky z kokosových ořechů, piliny, chitin, houby, čajové lístky, cukrová třtina a další. Biosorpce byla vyvinuta a je využívána zejména pro odstraňování kationtů kovů, případně i odstraňování aniontů, nicméně je využitelná i pro jiné sloučeniny.

Mechanismus biosorpce je založen zejména na výměně iontů, kdy protony (ionty H^+) soutěží s ionty kovů při obsazování povrchových vazebných míst. Z tohoto důvodu je biosorpce silně ovlivněna pH. Sorbentem proto mohou být látky, které na svém povrchu obsahují skupiny schopné iontové výměny, zejména skupiny - OH (hydroxylové skupiny) a - COOH (karboxylové skupiny). Reakci výměny lze popsat rovnicí



Jedná se o iontově výměnnou reakci, kdy na povrchové místo biomasy reprezentované skupinou - OH se místo vodíku může navázat kov (obecně Me). V případě, že se jedná o kation kovu s více náboji, může kation kovu nahradit vodík ve více skupinách. Jedná se o rovnovážnou reakci, která se při vyšších koncentracích iontu H^+ (tedy nižších hodnotách pH) bude posouvat na levou stranu rovnice. To znamená, že při nižších hodnotách pH se kovy na biomase budou vázat v menším množství.

Biosorpce není omezena pouze na výše uvedené skupiny -OH. Důležitou skupinou je i skupina karboxylová (- COOH), případně i další skupiny jako jsou skupiny thiolové (-SH), amino skupiny nebo zbytek kyseliny fosforečné (-O- P(OH)₂O).

Tabulka 3.4 Významnější funkční skupiny uplatňující se při biosorpci. Zdroj: Volesky, 2007.

Vzorec skupiny	Skupina látek	Výskyt v biomolekulách
- OH	Alkoholy, fenoly	Polysacharidy, uronová kyselina, aminokyseliny
- COOH	Karboxylové kyseliny	Aminokyseliny, uronová kyselina
- SH	Thioly	Aminokyseliny
- NH ₂	Aminy	Aminokyseliny
-O-P(OH) ₂ O	Fosforečnany	Fosfolipidy

4. Atmosféra

4.1. Atmosféra

Atmosféra představuje jednu z hlavních složek životního prostředí, která určuje klima a počasí a tím i základní podmínky života. Atmosféra představuje i ochranný obal proti ultrafialové části slunečního záření, současně absorbuje i infračervené záření vyzařované Zemí a udržuje tak teplotu pro člověka na přijatelné výši.

Složení atmosféry je uvedeno v následující tabulce 4.1. Složení je uvedeno pro suchý vzduch v blízkosti moře bez prachových částic. Obsah vodní páry a prachových částic v atmosféře se liší od místa k místu a mění se s časem. Rovněž obsah CO₂ se mění s časem a to jednak vlivem rostoucí intenzity spalování fosilních paliv jednak vlivem kolísání rychlosti fotosyntézy v průběhu roku. Údaj uvedený v tabulce představuje odhad celosvětového průměru pro rok 1989. Podobně se může lišit obsah dalších složek atmosféry na různých místech zemského povrchu podle rozsahu antropogenní činnosti, vulkanické činnosti apod. Obsah ozónu rovněž závisí na zeměpisné šířce.

Tabulka 4.1. Složení suchého vzduchu bez prachových částic v blízkosti mořské hladiny. Zdroj: Bailey, 2002.

Složka	Objemová %
N ₂	78,084
O ₂	20,948
Ar	0,934
CO ₂	0,035
Ne	0,00182
CH ₄	0,00017
Kr	0,00011
H ₂	0,00005
N ₂ O	0,00003
CO	0,00001
Xe	9.10 ⁻⁶
O ₃	1.10 ⁻⁶ – 1.10 ⁻⁵
NO ₂	2.10 ⁻⁶
NH ₃	6.10 ⁻⁷
SO ₂	2.10 ⁻⁷
CH ₃ Cl	5.10 ⁻⁸
CF ₂ Cl ₂	4.10 ⁻⁸
CFCl ₃	2.10 ⁻⁸
C ₂ H ₄	2.10 ⁻⁸
H ₂ S	1.10 ⁻⁸
CCl ₄	1.10 ⁻⁸
CH ₃ CCl ₃	1.10 ⁻⁸

Atmosféra se rozděluje podle různých kritérií:

- podle změn teploty s výškou,
- podle elektrických vlastností vzduchu,
- podle intenzity promíchávání vzduchu.

Nejobvyklejší členění atmosféry se uskutečňuje podle teploty. V nejspodnější části atmosféry teplota s rostoucí vzdáleností od zemského povrchu klesá. Tato část atmosféry se nazývá **troposféra** a dosahuje výšky přibližně 11 km v našich zeměpisných šířkách, výšky 17 až 18 km nad rovníkem a pouze výšky 7 až 8 km nad póly. Důvodem této odlišné tloušťky troposféry je zemská rotace (tedy vliv odstředivé síly). Minimální teplota dosažená na horní hranici troposféry je nad rovníkem -80°C , ve středních zeměpisných šířkách -55°C .

Nad oblastí troposféry následuje oblast **stratosféry**, která dosahuje přibližné výšky 50 km. Ve spodní části stratosféry se teplota zpočátku nemění, později teplota roste, takže může dosáhnout i kladných hodnot $^{\circ}\text{C}$. Součástí stratosféry je ozonoféra, což je vrstva s relativně vyšším obsahem ozónu, který absorbuje ultrafialové záření a ochraňuje tak živé organismy před ultrafialovým zářením. Ozonoféra bude podrobněji probrána v osmé části věnované pouze problematice ozonoféry.

Vrstva ve výšce přibližně od 50 do 80 km se nazývá **mezosféra**, kde teplota prudce klesá s rostoucí výškou. V horní výšce mezosféry dosahuje teplota hodnot -80 až -100°C . Další vrstva nese název **termosféra** s horní hranicí 500 km, někdy se uvádí až výška 700 km. V termosféře teplota s rostoucí výškou opět roste a dosahuje teplot několika stovek $^{\circ}\text{C}$. V těchto výškách je ovšem hustota vzduch tak nízká, že teplotu není možné měřit běžnými termometrickými metodami (např. teploměrem). Teplota se určuje podle střední kinetické energie jednotlivých molekul. Poslední vrstvou je exosféra, která plynule přechází do meziplanetárního prostoru.

Oblasti mezi jednotlivými vrstvami (sférami) jsou označovány jako pausy s označením příslušné předcházející vrstvy. Po troposféře tak následuje **tropopauza**, po stratosféře **stratopauza**, po mezosféře **mezopauza**.

Dělení atmosféry podle elektrických vlastností spočívá v rozdělení na dvě základní vrstvy, na **neutrosféru** a **ionosféru**. Elektrická vodivost vzduchu v blízkosti zemského povrchu je v důsledku malého množství iontů velmi malá. Teprve ve vyšších vrstvách atmosféry (nad 60 km) dochází vlivem dostatečného množství kosmického záření s vysokou energií k ionizaci molekul atmosféry a tím i k růstu elektrické vodivosti vzduchu.

Dělení atmosféry z hlediska promíchávání vzduchu spočívá v rozdělení na **homosféru**, kdy je do výšky zhruba 90 až 100 km atmosféra promíchávána turbulentním prouděním do té míry, že se procentuální složení hlavních složek atmosféry (kromě vodních par, ozónu a oxidu uhličitého) s výškou nemění. Ve větších výškách vliv turbulentního proudění slábne a vyrovnávání koncentrace jednotlivých složek atmosféry se odehrává zejména difúzí. Vrstva nad homosférou se nazývá **heterosféra**. Někdy jsou používány pojmy turbosféra a difúzosféra, které můžeme považovat za synonyma pro pojmy homosféra a heterosféra.

Někdy se používá i rozdělení atmosféry na **mezní vrstvu a volnou atmosféru**. Za mezní vrstvu se považuje ta část zemské atmosféry, v které se uplatňuje tření proudícího vzduchu o zemský povrch, zatímco ve volné atmosféře je již toto tření zanedbatelné. Mezní vrstva dosahuje výšek 1 až 2 km, v případě vyšších pohoří je mezní vrstva deformována do větších výšek.

S nadmořskou výškou se mění celkový atmosférický tlak a do určité míry i procentuální složení atmosféry.

4.2 Znečištění atmosféry

Znečištění atmosféry znamená přítomnost polutantů v atmosféře (viz definice polutantů v první části). Znečištění atmosféry rozlišujeme zejména podle toho, zda se jedná o **znečištění přírodní** (zejména vulkanická činnost, lesní požáry, rozklad odumřelých rostlinných a živočišných organismů) a **znečištění antropogenní**, tedy znečištění vyvolané lidskou činností, např. dopravou, energetikou, průmyslem, zemědělstvím apod.

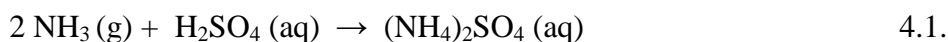
Zásadně je třeba rozlišovat emise a imise. **Emise** znamenají děj, tedy vnášení polutantů do životního prostředí. Příkladem mohou být emise oxidu siřičitého produkované elektrárnou, např. 10 000 tun SO₂ za rok. Emise tedy popisuje zdroj znečištění, jednotkou emisí je množství za čas. **Imise** popisují stav životního prostředí v daném čase a místě, a jsou vyjadřovány koncentrací. V předcházejícím případě elektrárny bude stav znečištění atmosféry popsán koncentrací SO₂ v určitém čase a v určitém místě.

Kromě výše uvedeného rozdělení znečištění atmosféry na znečištění přírodní a antropogenní lze rozdělit znečištění i podle řady jiných hledisek.

Podle doby působení zdroje znečištění atmosféry rozlišujeme **znečištění okamžité** (působí přechodnou dobu, potom znečišťování ustane) a **znečišťování kontinuální** (trvalé). Podle prostoru rozlišujeme **znečišťování bodové** (např. chata v přírodní rezervaci), **lineární** (např. dálnice), **plošné** (např. průmyslová oblast) a **mobilní** (dopravní prostředky). Z hlediska rozsahu rozlišujeme znečišťování **lokální** (např. jedna obytná budova), dále znečišťování **z obytné aglomerace, z průmyslové aglomerace, celostátní, kontinentální a globální** tedy celosvětové. Znečišťování může být dále i **primární resp. sekundární**. Příkladem primárního znečišťování je produkce SO₂ spalováním uhlí (oxid siřičitý je primárním polutantem). Oxid siřičitý se následně přeměňuje na oxid sírový a kyselinu sírovou. Obě látky jsou sekundárními polutanty a jedná se o sekundární znečištění. To ovšem neznamená, že při výrobě kyseliny sírové nemůže dojít k havárii a k úniku vyrobeného oxidu sírového, který v tomto případě bude primárním polutantem a půjde o primární znečišťování.

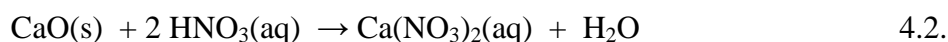
4.3 Reakce v atmosféře

V atmosféře se odehrávají reakce chemické a fotochemické. Chemické reakce jsou méně časté. Příkladem chemické reakce je reakce plynného amoniaku s kyselinou sírovou podle rovnice



V rovnici 4.1 se kyselinou sírovou H₂SO₄(aq) rozumí aerosolová částice vody obsahující kyselinu sírovou vzniklou oxidací SO₂.

Jiným příkladem může být reakce pevné aerosolové částice oxidu vápenatého (uvolněné při pálení vápence na pálené vápno), která reaguje s kyselinou dusičnou podle této rovnice



V rovnici 4.2 se kyselinou dusičnou HNO₃(aq) rozumí aerosolová částice vody obsahující kyselinu dusičnou vzniklou oxidací NO_x.

Fotochemické reakce jsou reakce s účastí fotonů. Byly podrobně popsány v části 3.1, zabývající se obecným popisem fotochemických reakcí. Tvoří základ oboru atmosférické

chemie. V části zabývající se kyselými dešti budou probrány reakce SO_2 a NO_x vedoucí ke vzniku kyselých dešťů, tedy i reakce fotochemické. Stejně tak i v kapitole o fotochemickém smogu budou popsány reakce NO_x , troposférického ozónu, a uhlovodíků (C_xH_y) vedoucí ke vzniku fotochemického smogu. V části o ozónové vrstvě budou probrány mechanismy vzniku i zániku troposférického i stratosférického ozónu i mechanismu popisujícího vliv freonů na zánik ozonu v ozónové vrstvě.

4.4 Kyselé deště

4.4.1 Sloučeniny síry v atmosféře

Sloučeniny síry v atmosféře byly krátce popsány již v části 1.4. Jedná se o oxid siřičitý, sulfan a v omezené míře i sulfid uhličitý, poměrně vzácné jsou případy emise oxidu sírového jako primárního polutantu. Z uvedených sloučenin představuje **oxid siřičitý** jednoznačně největší problém znečištění atmosféry. V celosvětovém měřítku je množství SO_2 emitované v roce 2 000 v přepočtu na síru odhadováno na $275 \cdot 10^6$ t S/rok, přičemž toto číslo stále roste.

Sulfid uhličitý se přeměňuje v atmosféře na CO_2 a H_2S . **Sulfan** (sirovodík) vzniká rozkladnými procesy (mineralizace), tvoří se vulkanickou činností, je obsažen v některých minerálních vodách a do určité míry se dostává do atmosféry i antropogenní činností.

Předpokládá se následující mechanismu přeměny sulfanu:



takže souhrnná reakce přeměny sulfanu na oxid siřičitý a vodu vypadá takto:



Oxid siřičitý se dostává do atmosféry zejména spalováním uhlí s obsahem síry. Uhlí obsahuje síru vázanou zhruba z poloviny jako **FeS_2 (pyrit)**, druhou polovinu tvoří **organicky vázaná síra**. V obou případech je výsledkem spalování oxid siřičitý.



Oxid siřičitý se v atmosféře přeměňuje několika způsoby, následující mechanismy jsou zjednodušeny.

A) **Radikálové reakce** vycházejí z reakcí s radikály $\text{HO}\bullet$, které v atmosféře patří k jedněm z nejběžnějších





B) Fotochemické reakce



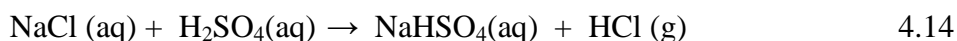
kde SO_2^* znamená molekulu oxidu siřičitého v excitovaném stavu, schopnou přímé reakce s atmosférickým kyslíkem. Vzniklý oxid sírový může následně reagovat se vzdušnou vlhkostí na kyselinu sírovou.

C) **Oxidace kyseliny siřičité**, kdy kyselina siřičitá může být oxidována ozonem nebo hydroxylovým radikálem



Uvedené mechanismy probíhají současně a jejich podíl se mění v závislosti na teplotě, vlhkosti, intenzitě světla a atmosférickém transportu.

Pokud je oxid sírový primárním polutantem, vzniká kyselina sírová přímo reakcí se vzdušnou vlhkostí. Kyselina sírová nemusí být konečným produktem chemických reakcí. Může reagovat např. s plynným amoniakem (vznikne aerosolová částice síranu nebo hydrogensíranu amonného), s uhličitánovými aerosolovými částicemi za vzniku síranu vápenatého (případě hydrogensíranu), v blízkosti moře může reagovat s aerosolovými částicemi chloridu sodného podle rovnic



resp.



Těmito reakcemi vznikají aerosolové částice, které se označují jako **síranové aerosoly**. Aerosolové částice nezůstávají v atmosféře trvale, ale po delší či kratší době jsou odstraněny srážkami (**mokrý spad**), nebo nakonec sedimentují ve formě spadu. Pokud sedimentují ve formě pevných částic, jedná se o **suchý spad**, pokud sedimentují kapalně částice, jedná se o **mokrý spad** (viz část 4.12).

V literatuře je u jednotlivých plynných polutantů často uváděna **průměrná životnost** nebo **doba setrvání v atmosféře**. Většinou se těmito pojmy rozumí průměrný časový interval mezi okamžikem uvolnění polutantu a okamžikem jeho přeměny. Vzhledem k tomu, že tato doba je vždy ovlivněna řadou podmínek (sluneční záření, teplota, vlhkost apod.), které se s časem mění, jsou uvedené údaje pouze orientační.

Pro oxid siřičitý uvádí Holoubek (Holoubek, 1990) průměrnou životnost 2 až 6 dnů, s tím, že u silně znečištěné atmosféry může stačit jeden den. Znečištění atmosféry SO_2 je totiž vždy doprovázeno znečištěním pevnými i kapalnými aerosolovými částicemi (popílek, saze, prachové částice, např. oxidy Ca, Fe), které se projevují sníženou viditelností, charakteristickou pro smogové situace. Pevné aerosolové částice mohou mít katalytické vlastnosti a reakce oxidu siřičitého urychlovat. Kalač a Tříška (Kalač a Tříška, 1998) uvádí

pro oxid siřičitý průměrnou životnost v troposféře 14 dnů. Pro sulfan uvádí Holoubek průměrnou životnost 1 den, Kalač a Tříška 4 dny.

4.4.2 Sloučeniny dusíku v atmosféře

Ze sloučenin dusíku, které se vyskytují v atmosféře, jsou rozhodující oxidy dusíku a amoniak. V atmosféře se samozřejmě vyskytuje i elementární dusík (viz tabulka 4.1), který ovšem není sloučeninou.

Z oxidů dusíku se v atmosféře vyskytuje **oxid dusný, dusnatý a dusičitý**. Spalovacími procesy vzniká oxid dusnatý a následně oxid dusičitý, jejich směs je běžně označována jako NO_x . Dolní index x znamená neurčenou hodnotu průměrného stechiometrického koeficientu pro směs obou koeficientů, která se pohybuje mezi hodnotou jedna (oxid dusnatý) a dvě (oxid dusičitý). Při spalovacích procesech vzniká oxid dusnatý reakcí elementárního atmosférického dusíku s atomárním kyslíkem. Atomární kyslík vzniká iniciační reakcí



kde M je částice, které může zprostředkovat předání dostatku energie. Částice M dodává energii na štěpení molekuly O_2 na úkor své kinetické energie, ta je dostatečná jen při vysoké teplotě plynů. Vzhledem k tomu, že disociační energie vazby mezi atomy kyslíku v molekule kyslíku činí $494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a disociační energie vazby mezi atomy dusíku v molekule dusíku činí $943 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, je to molekula kyslíku, která se rozštěpí na atomy snadněji než molekula dusíku. Vzniklý atom kyslíku zahajuje sled následných řetězových reakcí



který může být zakončen reakcí



Uvedený mechanismus popisuje vznik oxidu dusnatého z atmosférického dusíku. Z kvantitativního hlediska, je tento proces pro vznik oxidu dusnatého rozhodující. Kromě toho vzniká oxid dusnatý i spalováním dusíku obsaženého ve fosilních palivech (např. v uhlí je dusík přítomen v množství 0,5 až 2 % hm). **Dusík v uhlí** je přítomen zejména ve formě heterocyklických sloučenin.

Oxid dusnatý se v atmosféře oxiduje na oxid dusičitý mimo jiné ozónem podle rovnice



Oxid dusičitý se částečně rozkládá vlivem ultrafialového záření ($\lambda < 398 \text{ nm}$) opět na oxid dusnatý a atomární kyslík, významná část se však přeměňuje na kyselinu dusičnou



Stejně jako kyselina sírová může i kyselina dusičná v atmosféře reagovat s plynným amoniakem v atmosféře nebo různými aerosolovými částicemi za vzniku **dusičnanových aerosolů**.

Oxidy dusíku mohou vznikat i přírodními procesy. V omezené míře vznikají denitrifikací (NO a N₂O), při atmosférických výbojích i vulkanickou činností.

Amoniak se dostává do atmosféry z chemických procesů, velké množství se do atmosféry dostává přírodním procesem mineralizace.

Průměrná doba setrvání sloučenin dusíku uváděná různými autory je uvedena v následující tabulce 3.2.

Tabulka 3. 2. Průměrná doba setrvání dusíku a sloučenin dusíku v atmosféře uváděná různými autory. 1) Holoubek, 1990, 2) Kalač a Tříška, 1998, 3) Boháček, 2007.

Látka	Průměrná doba setrvání v atmosféře	Zdroj
NH ₃	6 dnů	1
	14 dnů	2
	0,9 dne	3
NH ₄ ⁺	4,2 dne	3
NO	9 dnů	1
	1 den	3
NO ₂	10 dnů	1
	1 den	3
NO _x	1 den	2
N ₂ O	4 roky	1
	120 let	3
N ₂	10 mil. let	3

4.4.3 Halogeny a jejich sloučeniny v atmosféře

Z halogenů a jejich sloučenin se v atmosféře vyskytuje chlor, chlorovodík, fluorovodík a fluoridové i chloridové aerosoly. Z organických sloučenin obsahující halogeny se v atmosféře vyskytují např. freony, které budou podrobně popsány v části o ozonové vrstvě. V menší míře se v atmosféře mohou vyskytovat i alifatické halogenované uhlovodíky, které byly zmíněny v první části (část 1.10.)

Ze sloučenin fluoru se **plynný fluorovodík** může dostávat do atmosféry z výroby kyseliny fluorovodíkové. Plynný fluorovodík se snadno rozpouští ve vzdušné vlhkosti, vzniká kyselina fluorovodíková. **Fluoridové aerosoly** se dostávají do atmosféry

- při výrobě hnojiv, pokud je výchozí surovinou fluoroapatit - Ca₅F(PO₄)₃,
- při výrobě hliníku – výchozí surovina kryolit – Na₃AlF₆,
- při výrobě cihlářských, keramických produktů a cementů ze surovin obsahujících fluoridy,
- při spalování nekvalitního hnědého uhlí,
- při výrobě oceli – CaF₂ se používá na snižování viskozity strusek.

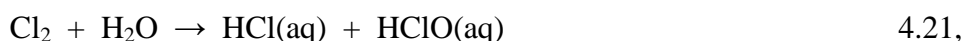
Uvádí se, že fluoridové aerosoly působí synergicky s SO₂ na lesní porosty, a předpokládá se, že jejich společné působení bylo hlavní příčinou zničení lesních porostů v Jizerských horách v druhé polovině minulého století.

Elementární fluor se v atmosféře nevyskytuje. Výroba elementárního fluoru je ve světovém měřítku naprosto minimální, kromě toho jeho reaktivita je zcela mimořádná. Na rozdíl od fluoru znečištění atmosféry **elementárním chlorem** není neobvyklé, vyskytuje se však obvykle v lokálním měřítku přímo v blízkosti výroby. Výroba elementárního chloru

ovšem patří mezi výroby „základních produktů anorganické chemie“, což znamená, že se chlor vyrábí ve velkém měřítku (řádově miliony tun za rok) Znečištění atmosféry elementárním chlorem může nastat i ve výroбах využívající elementární chlor:

- při chloraci vody,
- bělení (papírenský průmysl),
- chloraci organických látek (např. výroba vinylchloridu).

Elementární chlor reaguje se vzdušnou vlhkostí podle známé rovnice



což znamená, že kapičky vody v atmosféře budou obsahovat kyselinu chlorovodíkovou i kyselinu chlornou.

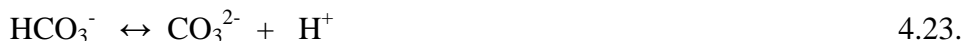
Chlor patří mezi bojové chemické látky, je první bojovou chemickou látkou použitou ve válečném konfliktu (použita německou armádou v 1. světové válce u Ypres v Belgii). **Chloridové aerosoly** se vyskytují zejména v blízkosti moře.

4.4.4 Kyselé srážky

Atmosféra vždy obsahuje určité množství oxidu uhličitého. **Oxid uhličitý** je relativně dobře rozpustný ve vodě, kdy rozpuštěný oxid uhličitý ($\text{CO}_2(\text{aq})$) disociuje podle rovnice



přičemž hydrogenuhličitanový anion může disociovat dále podle rovnice



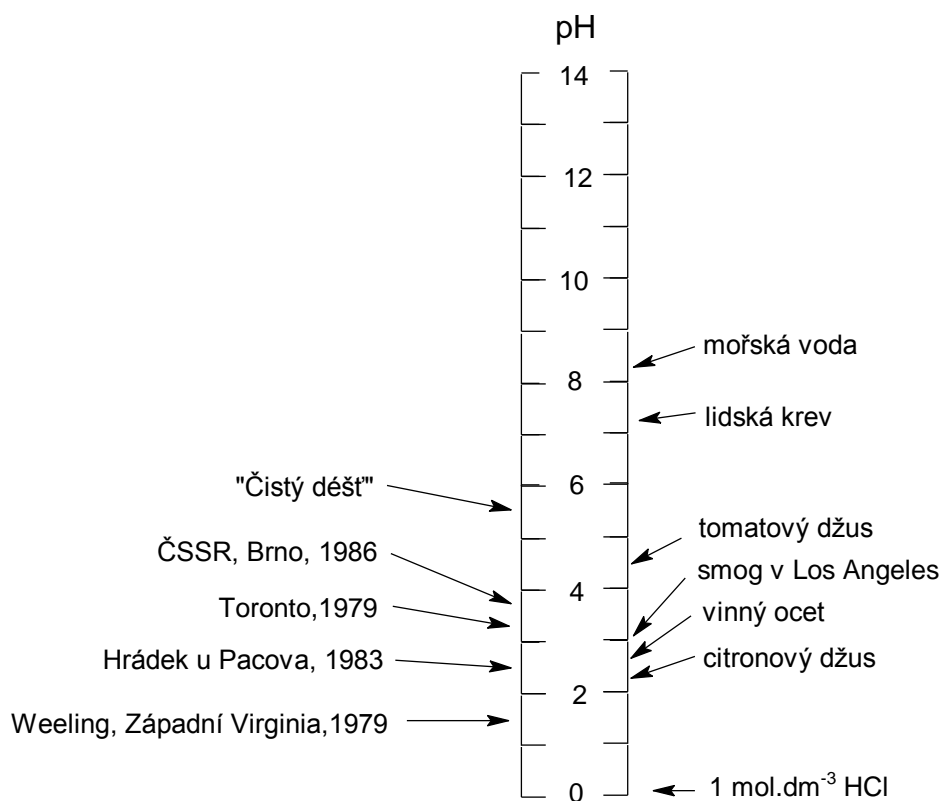
Rovnice 4.23 se při okyselování vod prakticky neuplatňuje, disociace do 2. stupně probíhá významně až v zásaditých roztocích. Z rovnic 4.22 a 4.23 vyplývá, že při rozpouštění oxidu uhličitého ve vodě dochází k okyselování vody a tudíž pH bude nižší než 7. Výpočet rovnovážného pH pro koncentraci oxidu uhličitého 380 ppm (v/v) bude předveden v následující části o hydrosféře, a odpovídá pH 5,6. I v dokonale čisté atmosféře nebude pH dešťových srážek rovno 7, ale bude mírně kyselější. Dešťové srážky procházející dokonale čistou atmosférou jsou vždy mírně kyselé. Srážky procházející znečištěnou atmosférou budou okyselovány vodíkovými ionty vzniklými nejen disociací podle rovnice 4.22, ale i disociací silných kyselin znečišťujících atmosféru (kyselina sírová, dusičná a další).

V předcházejících částech byl popsán vznik kyseliny sírové z emisí oxidu siřičitého (část 4.3.1), kyseliny dusičné z emisí NO_x (část 4.3.2), a možnost znečištění atmosféry chlorovodíkem nebo fluorovodíkem. Všechny tyto emise znamenají, že při dešťových srážkách dojde k vymývání atmosféry od těchto emisí a srážky dopadající na zemský povrch budou obsahovat mimo jiné i **kyselinu sírovou, kyselinu dusičnou**, v menší míře mohou obsahovat i kyselinu chlorovodíkovou nebo fluorovodíkovou. Kromě hydrogenuhličitanového aniontu (vzniklého reakcí 4.21) budou obsahovat i výše uvedené kyseliny. pH takových srážek bude ještě nižší než je hodnota 5,6 a takové srážky označujeme jako kyselé deště.

Porovnání některých naměřených hodnot pH dešťových srážek s hodnotami pH některých běžných kapalin je uvedeno na obr. 4.1. Uvedené hodnoty pH jsou vybrané nejextrémnější hodnoty z celosvětového hlediska i z hlediska tehdejší ČSSR. Stojí za zmínku, že nejnižší uvedené hodnoty pH dešťových srážek se týkají sedmdesátých a osmdesátých let

minulého století, tedy období, kdy emise oxidu siřičitého i oxidů dusíku v naší republice dosahovaly nejvyšších hodnot.

V následující tabulce 4.3 jsou uvedeny typické hodnoty koncentrace iontů v kyselých srážkách v New Hampshire's White Mountains (USA). Podle koncentrace iontů H^+ lze celkem snadno vypočítat pH těchto srážek 4,25. Z poměru koncentrace jednotlivých aniontů je zřejmé, že snížená hodnota pH (ve srovnání s hodnotou 5,56 – pH dešťových srážek v dokonalé čisté atmosféře) je způsobena zejména emisí oxidu siřičitého. Nejméně přispívají ke kyselosti srážek emise HCl.



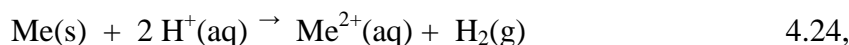
Obr. 4.1 Porovnání naměřených hodnot pH dešťových srážek s hodnotami pH některých běžných kapalin. Zdroj: Holoubek, 1990.

Tabulka 4.3. Typické hodnoty koncentrace iontů v kyselých srážkách. Zdroj: Manahan, 1991.

Kationty	$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \cdot 10^6$	Anionty	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot 10^6$
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

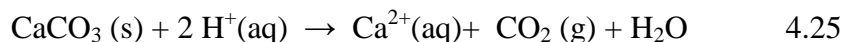
Kyselé deště vyvolávají řadu negativních jevů:

1. Škodlivě působí na rostliny (tj. působí **fytotoxicky**) přebytkem kyseliny tedy přebytkem iontů H^+ .
2. Fytotoxicky působí i plyny, které doprovázejí kyselé deště (SO_2 , NO_x).
3. Škodlivě působí i látky původně vázané v půdě na huminové látky (viz část 3.3 biosorpce), ale uvolněné vlivem zvýšené koncentrace iontů H^+ . Jedná se zejména o uvolněné ionty kovů, z nich působí fyto toxicky zejména kation Al^{3+} . Jev bývá označován jako **nepřímá fyto toxicita**.
4. Vyvolávají dýchací potíže lidí i zvířat. Jedná se o potíže způsobené jak vdechováním aerosolových částic vody s nižšími hodnotami pH, tak i vdechováním plynů, které doprovázejí kyselé deště.
5. Okyselení vod (hydrosféry) ovlivní negativně faunu i floru hydrosféry.
6. Kyselé srážky urychlují korozi kovů. Korozi kovů lze zjednodušeně znázornit rovnicí

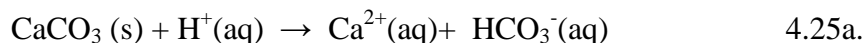


kde Me znamená obecně kov. Rovnice je vyčíslena pro případ, že vzniká kation kovu s oxidačním číslem 2. Obecně je koroze kovů mnohem složitější, protože vznikající kationty podléhají řadě dalších reakcí (v závislosti na pH), většinou za vzniku oxidů, hydroxid-oxidů a jiných látek. Některé kovy nepodléhají korozi ani v kyselých srážkách, protože jsou chráněny vrstvou oxidů (např. Ti).

7. Kyselé srážky urychlují i korozi staveb. Součástí stavebních materiálů je zcela běžně uhličitán vápenatý, který se velice snadno v kyselém prostředí rozpouští podle rovnice



nebo



Podle stejné rovnice probíhá i rozpouštění (tedy korozi) uměleckých památek z mramoru. Mramor je chemicky uhličitán vápenatý nebo uhličitán hořečnato-vápenatý.

8. Doprovodným jevem při znečištění atmosféry vedoucí ke tvorbě kyselých deštů je i vznik síranových a dusičnanových aerosolů. Ty ovlivňují fyzikálně chemické vlastnosti mraků (např. zvyšují odrazivost světla) a tím i klima Země. Viz část 9 - Skleníkový efekt a globální oteplování.

4.5 Smog

Výraz smog pochází ze spojení dvou anglických slov „smoke“ a „fog“ (kouř a mlha) a představuje výraz pro popsání situace, kdy dochází ke vzniku nepříjemné kombinace kouře a mlhy. Rozlišujeme

- **smog Los Angelský**, označován rovněž jako smog **oxidační** nebo **fotochemický** a
- **smog Londýnský**, označován rovněž jako smog **sírný** nebo **redukční**.

V případě smogové situace se může jednat o kombinaci obou typů, což je příklad smogových situací v sedmdesátých letech minulého století v Severočeském kraji.

4.5.1 Fotochemický smog

Fotochemický smog v Los Angeles jako důsledek antropogenní činnosti je dokládán v druhé polovině 19. století, projevoval se sníženou viditelností, podrážděním očí, křehnutím

a praskáním gumy a poškozováním materiálů. Ve 40. letech minulého století se stal pro město obtížným problémem.

Podmínky pro vznik fotochemického smogu lze definovat takto:

- dostatek slunečního (resp. UV) záření,
- přítomnost uhlovodíků a NO_x v atmosféře,
- stagnující (nepohybující se) vzduchové pole.

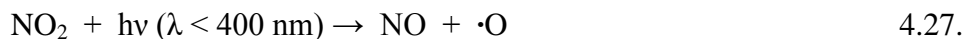
Vlivem slunečního záření dochází ke vzniku oxidačních látek, zejména O_3 , ale i jiných. Za oxidační látku se u fotochemického smogu považuje látka schopná oxidovat jodidy na jód (I^-/I_2). Ozón vzniká v troposféře podle reakce



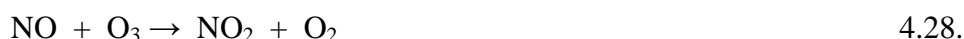
kde M představuje třetí neutrální kolizní částici (obvykle N_2), která se nepodílí na reakci, ale vyrovnává energetické poměry při reakci. V troposféře vzniká atomární kyslík fotochemickými reakcemi z nejrůznějších prekurzorů (primárních látek), kterými jsou

- NO_x (NO a NO_2),
- VOC (Volatile Organic Compounds tj. těkavé organické látky, zejména C_xH_y). Jinak jsou to antropogenní organické látky (kromě methanu), které tvoří fotochemické oxidanty při reakcích s NO_x . Z halogenovaných sloučenin sem patří chloroform, 1,1,1 trichlorethan, methylenchlorid, trichlorethylen a tetrachlorethylen,
- CO a CH_4 .

Rozhodujícím procesem vzniku atomárního kyslíku v troposféře je fotodisociace NO_2



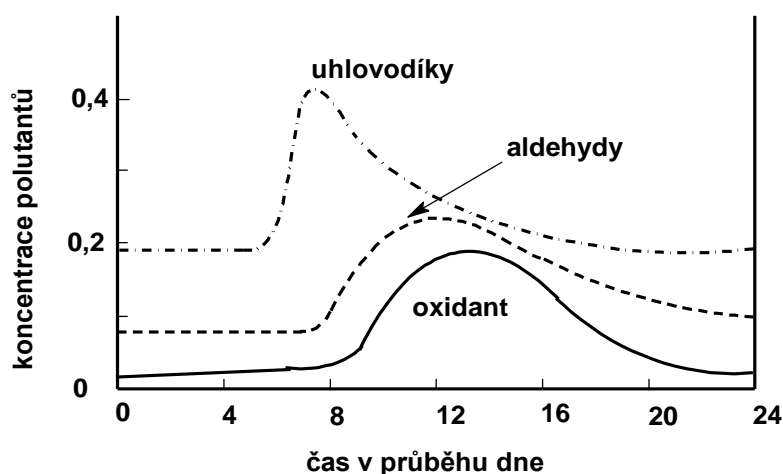
Oxid dusičitý vzniká oxidací oxidu dusnatého, vzniklého zejména spalovacími procesy. Vzniklý ozon je současně odstraňován reakcí s oxidem dusnatým



Rovnice 4.26 až 4.28 představují rovnovážný systém, který vede k výsledné rovnovážné koncentraci ozonu. Oxid dusnatý tak představuje složku atmosféry, která vede k odstraňování ozonu a tím ke snižování koncentrace ozónu. Oxid dusnatý je však oxidován dalšími reakcemi s peroxoradikály na NO_2 . Peroxoradikály se tvoří reakcí s těkavými organickými látkami (zejména uhlovodíky), methanem (který není zahrnován mezi těkavé organické látky) a CO . Z uvedeného vyplývá základní souvislost fotochemického smogu s dopravou, která je významným (pokud ne rozhodujícím) zdrojem znečištění atmosféry NO_x a uhlovodíky.

Na obr. 4.2 je znázorněn časový průběh koncentrací polutantů při fotochemickém smogu v průběhu dne. Obsah oxidantů (zejména O_3) v průběhu dne zjednodušeně kopíruje intenzitu slunečního záření. Maxima je dosaženo po poledních hodinách. Obsah uhlovodíků roste výrazně ráno s rostoucí dopravou, jakmile začne růst koncentrace oxidantů (O_3) tj. přibližně v osm hodin, začne probíhat oxidace uhlovodíků ozonem na aldehydy. Začne proto růst koncentrace aldehydů a klesat koncentrace uhlovodíků. Pokles koncentrace obsahu uhlovodíků v ranních hodinách neznamena pokles intenzity dopravy. Koncentrace aldehydů v průběhu dne se mění přibližně stejně, jako se mění koncentrace oxidantů. Změny

koncentrace NO a NO₂ v průběhu dne podléhají dosti složitým mechanismům a rovnováhám a nejsou na obrázku uvedeny.



Obr. 4.2. Časový průběh koncentrace polutantů při fotochemickém smogu v průběhu dne. Zdroj: Manahan, 1991.

Přirozená koncentrace ozonu v troposféře činí 20 až 30 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, za fotochemického smogu je koncentrace až 5krát vyšší. Jako jedna z nejvyšších koncentrací ozonu v troposféře se uvádí údaj změřený v Praze Vysočanech - 334 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (29. 7. 1994).

Působení fotochemického smogu spočívá:

- 1) v toxickém působení složek fotochemického smogu (O₃, NO_x, aldehydy, CO, peroxoradikály) na lidské zdraví,
- 2) v toxickém působení na rostliny,
- 3) ve vlivu na atmosféru (zhoršování viditelnosti),
- 4) v poškozování materiálů, zejména polymerních materiálů obsahujících dvojnou vazbu např. pryž.

Působení ozónu spočívá v jeho vysoké reaktivitě a schopnosti napadat vícenásobné vazby a to bez ohledu na to, zda se jedná o dvojnou vazbu v živé biomase nebo v uměle vyrobené polymerní látce.

Existuje i **přirozený fotochemický smog**. Za horkých slunečných letních dnů a za bezvětrí se nad lesy vytváří opar. Horký sluneční den zabezpečí do určité míry zvýšenou koncentraci ozonu, organickými látkami jsou v tomto případě přírodní terpeny.

4.5.2 Smog londýnského typu

Londýnské mlhy jsou dlouhodobě známé již z 19. století a následně i ze století dvacátého. Označení těchto mlh jako smog londýnského typu bylo však zavedeno mnohem později.

Podmínky pro vznik smogu londýnského typu jsou:

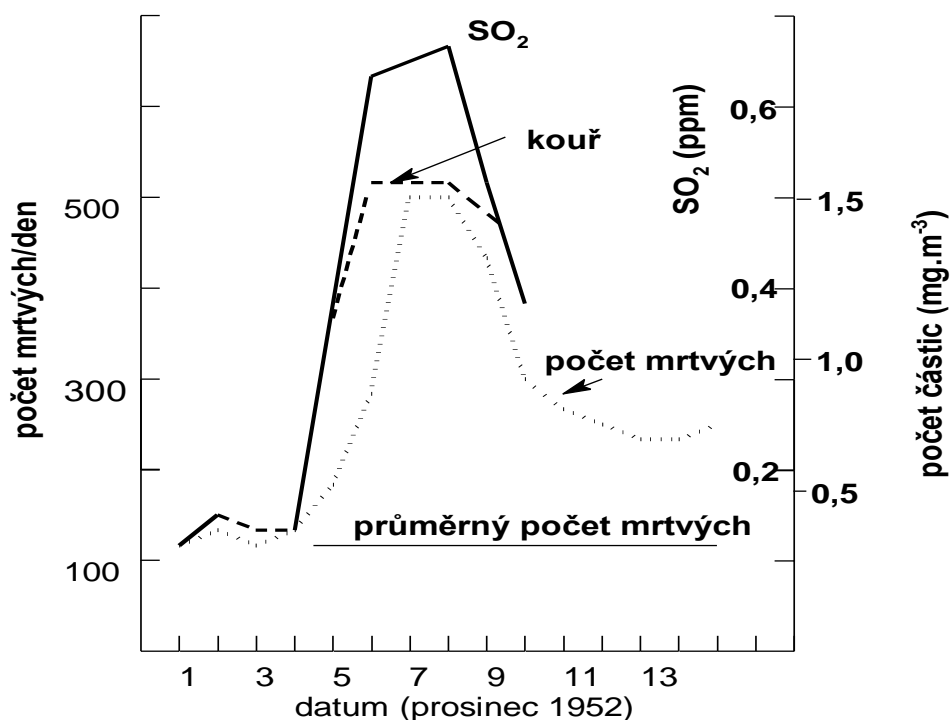
- stagnující vzduchové pole,

- zvýšený obsah SO₂, sazí a popílku

V případě smogu londýnského typu je rozhodujícím primárním polutantem oxid siřičitý, jeho chemické proměny na kyselinu sírovou a síranové aerosoly byly probrány v části 4.4.1.

Působení londýnského smogu spočívá v toxickém působení jeho složek a v působení vzdušné vlhkosti s obsahem kyseliny sírové. Jedná se zejména o působení oxidu siřičitého a sazí, včetně látek adsorbovaných na jejich povrchu. Přítomnost kyseliny sírové ve vzdušné vlhkosti potom působí stejné problémy jako kyselé srážky.

Snad nejvýrazněji se škodlivost smogové situace projevila v Londýně v prosinci roku 1952, kdy následkem mimořádné situace zemřelo téměř 4000 lidí. Událost je znázorněna na obr. 4.3. Dne 4. prosince došlo k prudkému nárůstu koncentrace oxidu siřičitého i k navýšení množství prachových částí v ovzduší, následující dny došlo k výraznému zvýšení počtu úmrtí. Následkem této události byla zavedena řada opatření, která vedla k odstranění lokálních topenišť a v konečném důsledku k téměř úplnému odstranění „londýnských mlh“



Obr. 4.3. Průběh mimořádné situace v Londýně v prosinci roku 1952. Pro každý den je uveden počet zemřelých, obsah oxidu siřičitého (ppm) a počet částic (mg · m⁻³) v ovzduší.

4.6 Oxid uhelnatý a methan v atmosféře

V následující části bude probíráno znečištění atmosféry oxidem uhelnatým a methanem. Oxid uhličitý byl podrobně rozebírán v části 2, jako významná součást biogeochemického cyklu uhlíku. Bude ještě zmíněn spolu s methanem v části 9 o skleníkovém efektu a globálním oteplování.

Běžná koncentrace CO v atmosféře je 0,1 ppm, lokálně však může být tato hodnota výrazně překročena (např. na rušných křižovatkách). Běžná koncentrace CH₄ je 1,7 ppm, pro srovnání - běžná koncentrace CO₂ je 390 ppm (0,039 %).

Oxid uhelnatý vzniká:

- 1) Jako meziprodukt při oxidaci CH₄. Odhaduje se, že 2/3 z celého množství CO v atmosféře pochází z tohoto zdroje.
- 2) Vzniká v podzimních měsících rozkladem chlorofylu. Odhadem 20 % veškerého množství CO v atmosféře pochází z tohoto zdroje.
- 3) Antropogenní zdroje CO pocházejí z nedokonalého spalování a představují odhadem 6 % z celkového množství CO v atmosféře.
- 4) Zbývající část CO nemá zcela jasné zdroje. Mezi takové zdroje patří i některé rostliny a mořské organismy známé jako Siphonophora řádu Hydrozoa.

Oxid uhelnatý v atmosféře reaguje s radikálem HO• a postupně se přeměňuje na oxid uhličitý. Oxid uhelnatý je odstraňován z atmosféry i půdními mikroorganismy kontaktem atmosféry s půdou. Kromě oxidace na CO₂ může být bakteriemi i redukován na CH₄.

Methan patří mezi skleníkové plyny. Přibližně jedna třetina methanu pochází z antropogenní činnosti, jedná se o ztráty při těžbě zemního plynu, spalování biomasy, produkce rýže, a pěstování dobytka. Methan přírodního původu (přibližně 2/3) všech zdrojů methanu pochází z anaerobního rozkladu organické hmoty v bažinách, sedimentech a v obdobných anoxických lokalitách.

Methan se v atmosféře přeměňuje na oxid uhličitý a vodu podle sumární reakce



Jedním z meziproduktů v mechanismu této oxidace methanu je, jak již bylo uvedeno, oxid uhelnatý.

Průměrné doby setrvání CO a methanu v atmosféře uváděné různými autory jsou uvedeny v následující tabulce 4.4.

Tab. 4.4. Průměrná doba setrvání CO a methanu v atmosféře uváděná různými autory. 1) Holoubek, 1990, 2) Kalač a Tříška, 1998, 3) Manahan, 1991.

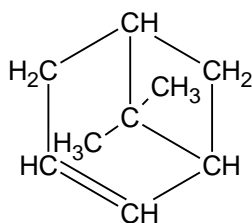
Látka	Průměrná doba setrvání v atmosféře	Zdroj
CO	0,3 roku	1
	1 až 3 měsíce	3
CH ₄	5 let	1
	10 let	2

Stojí za to, zmínit se i o existenci **klatrátů methanu** (angl. methan clathrate), často označovaného jako methan hydrát nebo hydrát methanu. Jedná se o krystalky ledu, které mají ve vnitřním prostoru krystalické mřížky molekuly methanu. Jedná se tedy o pevnou fázi,

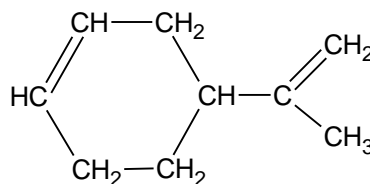
konzistencí se podobající zmrzlině. Klatráty methanu existují pouze za vyšších tlaků a při nižších teplotách. Za normální teploty a normálního tlaku se přeměňují na vodu a plynný methan. Byl prokázán jejich výskyt ve větších hloubkách moří a oceánů a v permafrostu.

4. 7 Organické látky v atmosféře

Organické látky v atmosféře jsou buď přírodního, nebo antropogenního původu. Přírodního původu je **methan** (viz předcházející část), ethen (některé rostliny ethen produkují) a potom rozsáhlá skupina látek označovaných jako **terpeny** (jsou nazývány také terpenoidy). Získávají se z vhodného rostlinného materiálu extrakcí organickými rozpouštědly nebo destilací tohoto materiálu s vodní parou. Takto se získávají tzv. silice, obsahující většinou směs terpenů, a obvykle velmi příjemné voní. Příkladem je např. silice levandulová, kafrová, mátová apod. Příkladem terpenů jsou α -pinen nebo limonen. Terpeny se uplatňují při vzniku tzv. „přírodního fotochemického smogu“, kdy představují organickou složku potřebnou ke vzniku „smogu“ (část 4.6.1). Terpeny jsou základem parfumerie.



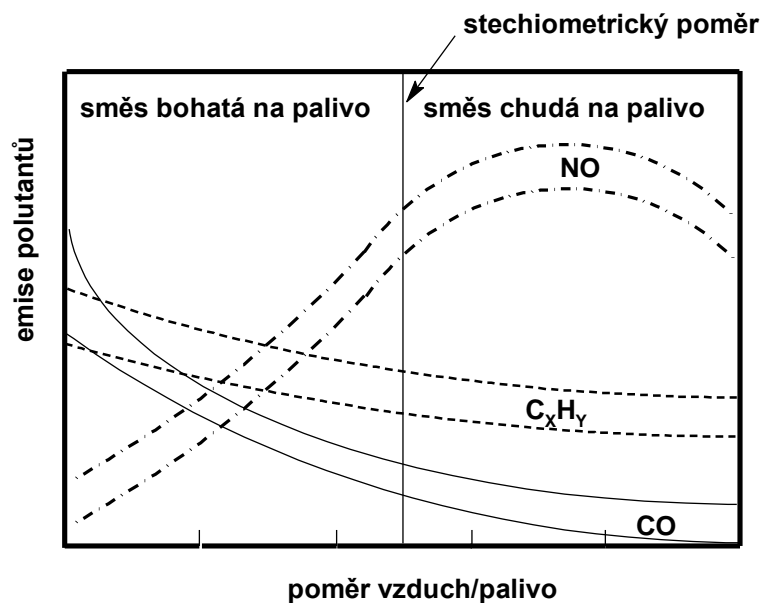
α – pinen



limonen

Z organických látek antropogenního původu jsou, co se týče emitovaného množství, nejvýznamnější uhlovodíky, methan (viz předcházející část) a v menší míře i látky popsané zejména v částech 1.9 (benzen, fenol a jejich homology) a 1.10 (alifatické halogenované uhlovodíky) a další organické látky uvedené v první kapitole.

Uhlovodíky v atmosféře antropogenního původu pocházejí především z nespáleného benzínu ve výfukových plynech, určitá část pochází i z odpařeného benzínu uvolněného při manipulaci s benzinem. Při nedokonalém spalování odchází ve výfukových plynech velice různorodá směs obsahující alkyly, alkeny i areny, obecně se většinou označují jako C_xH_y . Celkové množství uhlovodíků odcházejících ve výfukových plynech přitom závisí především na poměru vzduch/palivo (viz obrázek 4.4). Je-li směs bohatá na palivo, je spalování nedokonalé a ve výfukových plynech je větší obsah nespálených uhlovodíků i oxidu uhelnatého než v případě, kdy vzduchu ke spalování je dostatek. V případě oxidu dusnatého je tomu naopak – největší koncentrace oxidu dusnatého ve výfukových plynech je v případě, kdy směs je chudá na palivo.



Obr. 4.4 Závislost obsahu polutantů ve výfukových plynech na poměru vzduch/palivo. Zdroj: Manahan, 1991.

Ve výfukových plynech jsou obsaženy zejména alkyly (obecný vzorec C_nH_{2n+2}), které se mění se na radikál $\bullet C_nH_{2n+1}$. Ten reaguje s kyslíkem za vzniku alkylperoxylového radikálu (viz také část 8.5.1) podle reakce



Touto cestou jsou nízkomolekulární alkyly oxidovány na polárnější látky, které se mohou vázat na pevné částice, a po jejich sedimentaci podléhají v půdě mikrobiálním přeměnám.

Alkyly reagují podobným i jinými mechanismy avšak podstatně rychleji než alkyly.

4.8 Problematika znečišťování atmosféry dopravou

V posledním desetiletí minulého století a na začátku nového milénia došlo v ČR k zásadnímu nárůstu dopravních prostředků. Zatímco v roce 1991 bylo v provozu ČR 2,5 mil. osobních automobilů, v roce 2006 jich bylo 4,12 milionů, což představuje nárůst téměř o 65 %. Podobný růst se odehrál i v počtu nákladních automobilů a motocyklů. Vystává proto otázka, jakým způsobem se tyto změny projeví v souvislosti s čistotou ovzduší.

O kvalitě ovzduší lze získat údaje v **Informačním systému kvality ovzduší (ISKO)** jehož součástí je i **Registr emisí a zdrojů znečištěné ovzduší (REZZO)**, který se pro jednotlivé zdroje emisí dělí na **REZZO I** (velké zdroje znečištění s výkonem vyšším než 5 MW), **REZZO II** (střední zdroje s výkonem od 0,2 MW do 5 MW), **REZZO III** (malé zdroje s výkonem menším než 0,2 MW) a **REZZO IV**, což jsou zdroje emisí z mobilních zdrojů, tedy z dopravy silniční, železniční, lodní a letecké. Zatímco údaje o emisích REZZO I až III představují zdroje emisí ze stacionárních zdrojů, údaj o emisích z mobilních zdrojů je celkově shrnut v ukazateli REZZO IV. Údaje o emisích jsou uvedeny v množství za rok. Procentuální

vliv dopravy na kvalitu ovzduší potom můžeme vyjádřit ukazatelem „podíl dopravy na znečištění ovzduší“ (vyjádřený v %)

$$\text{podíl dopravy na znečištění ovzduší} = \frac{\text{emise z dopravy}}{\text{celkové emise}} \cdot 100 = \frac{\text{REZZO IV}}{\Sigma \text{REZZO I až IV}} \cdot 100$$

Jak se mění tento ukazatel pro NO_x, CO a C_xH_y (uhlovodíky) je shrnuto v následující tabulce 4.5.

Tab. 4.5 Procentuální vyjádření podílu dopravy (mobilních zdrojů znečištění ovzduší) na celkovém množství emisí daného polutantu.

polutant	1991	2001	poznámka
NO _x	29%	59,1%*	*Údaj se týká roku 2000, údaje za rok 2001 nejsou uvedeny
CO	19,1%	51,4%	
C _x H _y	31,9%	61,3%**	**Údaj se týká roku 1998, v roce 1999 údaje nejsou uvedeny, v roce 2000 byla zavedena jiná metodika,

Z tabulky vyplývá, že v průběhu zhruba 10 let došlo k tomu, že rozhodujícími zdroji pro znečišťování ovzduší emisemi NO_x, CO a C_xH_y se staly dopravní prostředky. Pro CO platí, že v roce 1991 pouze 19,1 % emisí pocházelo z dopravy, o deset let později to již bylo více než polovina (51,4 %). Podobný nárůst se odehrál i pro NO_x. Ve srovnání roku 1991 a 2000 došlo ke zvýšení z podílu 29 % na 59,1 %.

Přes skutečnost, že doprava se stala rozhodujícím zdrojem znečišťování ovzduší, došlo k řadě změn, které zabránily ještě většímu znečišťování ovzduší. Pozitivní vlivy, které v uvedeném období vedly k tomu, že množství emisí z osobních automobilů nebylo ještě vyšší, byly

- 1) rostoucí počet automobilů vybavených katalyzátory,
- 2) zavedení bezolovnatého benzínu,
- 3) změna skladby druhů vozidel,
- 4) zavedení povinnosti emisních kontrol pro automobily.

Zatímco v roce 1991 nebyl počet osobních automobilů s katalyzátory sledován, překročil jejich počet kolem roku 2000 50 % a v současné době je počet automobilů bez katalyzátoru téměř zanedbatelný.

Emise olova z dopravy jsou pro jednotlivé roky uvedeny v tabulce 4.6. Z tabulky je zřejmé, že skončením prodeje olovnatého benzínu v roce 2001 byly emise olova z dopravy ukončeny. Celosvětově je olovnatý benzin zakázán od 31. 12. 2008.

Tab. 4.6. Emise Pb z dopravy v ČR v letech 1991 až 2001

rok	1991	1994	1996	1998	1999	2000	2001
emise olova	194 t	158 t	128 t	132 t	98 t	78 t	11 t

V následující tabulce 4.7 jsou dokladovány emise zvolených typů vozidel. Zvolen byl zastaralý typ vozidla Favorit bez katalyzátoru, vozidlo Trabant (dvoutaktní motor). Oba typy byly v ČR rozšířené v sedmdesátých a osmdesátých letech minulého století. Oba typy jsou porovnávány s průměrem osobních automobilů v osmdesátých letech minulého století v USA. Údaje o emisích jsou pro každý polutant ve výfukových plynech v g na ujetý kilometr. Podle VÚ dopravního v Žilině byla škodlivost NO_x stanovena jako 10krát větší než škodlivost CO

a škodlivost C_xH_y 5krát větší než škodlivost CO. Je potom možné porovnat uvedené typy osobních automobilů ohledně škodlivostí těchto tří emisí tak, že celkovou škodlivost spočítáme jako součet emisí NO_x vynásobené deseti, ke kterým přičteme emise uhlovodíků vynásobené pěti a přičteme emise CO.

Tab. 4.7. Porovnání emisí NO_x , C_xH_y a CO pro vybrané typy vozidel. Emise jednotlivých polutantů jsou v $g \cdot km^{-1}$. Porovnání škodlivosti emisí z jednotlivých typů osobních vozidel je popsán v textu. Zdroj: Melzer, 1992; Becker a kol., 1999.

	NO_x	C_xH_y	CO	škodlivost
Favorit (bez kat.)	2,4	1,9	6,6	40,1
Trabant	0,3	23,4	40,5	160,5
Průměr pro osobní vozy USA	0,6	0,059	0,89	2,58

Je vhodné se zmínit, alespoň orientačně, zda zavedení elektromobilů, nebo automobilů poháněných vodíkem, bude řešením z hlediska ochrany ovzduší.

Elektromobilem se většinou rozumí automobil poháněný elektrickým proudem, který produkuje palivové články. Zjednodušeně lze modelový palivový článek popsat jako článek na elektrochemické spalování plynného kyslíku a vodíku. Vodík se na anodě oxiduje,



kyslík se na katodě redukuje,



výsledkem je protékající elektrický proud a odpadá voda. Elektrický proud je hnací silou automobilu. Palivem nemusí nutně být vodík a kyslík, je řada jiných možností. Takové palivové články je možné zkonstruovat, hlavním problémem jsou příliš drahé elektrody. Jsou často tvořeny platinou nebo rutheniem, tedy velmi drahými kovy. Přestože se na problematice palivových článků resp. elektromobilů pracuje řadu desítek let, jsou stále příliš drahé. Kromě toho platí, že veškeré zásoby platiny a ruthenia na Zemi nestačí na vybavení stávajícího počtu automobilů palivovými články.

Automobily s pohonem na vodík jsou jinou možností. Místo spalování benzínu nebo nafty využívají procesu spalování vodíku, nikoliv však elektrochemicky na elektrodách, ale „prostým hořením“. Nepotřebují tedy drahé elektrody. Často se uvádí, že spalování vodíku by bylo ideálním řešením. Nedochozí ke znečištění ovzduší a to ani oxidem uhličitým. Spalováním vodíku totiž vzniká voda. Ani toto řešení však není ideální. Pokud je palivem vodík, musí se vodík vyrobit. Vodík můžeme vyrobit elektrolýzou, tedy s pomocí elektrického proudu. Pomineme-li tu skutečnost, že výroba by byla poněkud drahá, elektrický proud je nutno rovněž vyrobit. Pokud bude vyráběn v elektrárnách na spalování uhlí, elektrárny budou produkovat jak oxid uhličitý a tak i další polutanty. Produkce oxidu uhličitého bude omezena jedině tehdy, když bude využito elektrické energie z jaderných elektráren nebo alternativních zdrojů elektrické energie. Tyto způsoby výroby elektrické energie mají ovšem také své negativní dopady na životní prostředí. Klasický způsob výroby vodíku je reakce vodní páry s koksem označovaný jako zplyňování uhlí,



další možností je parní reformování tj. reakce zemního plynu (nebo nasycených uhlovodíků získaných z ropy a zemního plynu) s vodou



nebo nedokonalé spalování zemního plynu (nebo nasycených uhlovodíků získaných z ropy a zemního plynu)



Oxid uhelnatý může být převeden na oxid uhličitý s cílem získání dalšího vodíku vedením plynů a páry přes katalyzátor (oxidy Fe Co) při 400°C podle rovnice



Automobily využívající jako palivo vodík tak budou sice produkovat pouze vodu, nicméně budou ovlivňovat životní prostředí nepřímo, tedy při výrobě vodíku.

4. 9 Aerosoly v atmosféře

Atmosférický aerosol je definován jako soubor tuhých, kapalných nebo směsných částic o velikosti od **1 nm do 100 μm** rozptýlených do ovzduší. Rozmezí velikosti částic je v tomto případě odlišné od rozmezí pro velikost aerosolových částic používaného ve fyzikální nebo koloidní chemii. U těchto oborů se za aerosoly považují koloidní částice, jejichž velikost je dána rozmezím 1 až 1 000 nm. Je-li koncentrace částic tak velká, že hmotnost aerosolových částic v jednotce objemu přesahuje 1% z hustoty vzduchu, potom se jedná o **mrak resp. oblak**.

Mlha je soubor kapalných aerosolových částic ve vzduchu, vzniklých kondenzací přesycených vodních par nebo atomizací kapaliny, přičemž částice mají kulovitý tvar o velikosti několika desetin μm až 100 μm. **Dým** je soubor pevných aerosolových částic (obvykle menších než 50 nm) ve vzduchu, které vznikají seskupením částic primárně vzniklých kondenzací par vzniklých při vysokoteplotních procesech. Jako **kouř** se obvykle označuje soubor pevných i kapalných aerosolových částic. Soubor částic větších než 500 nm vzniklých působením mechanických sil na původní kompaktní hmotu označujeme jako **prach**, v případě působení mechanických sil na kapalinu vzniká **tříšť resp. sprej**.

Aerosol primární je aerosol, jehož částice jsou emitovány do atmosféry přímo ze zdroje. Pokud aerosolové částice vznikají chemickými reakcemi plyných složek atmosféry, jedná se o **sekundární aerosol**. Pokud jsou aerosolové částice tvořeny životaschopnými organismy nebo jejich produkty (bakterie, viry, spory hub), jedná se o **bioaerosol**.

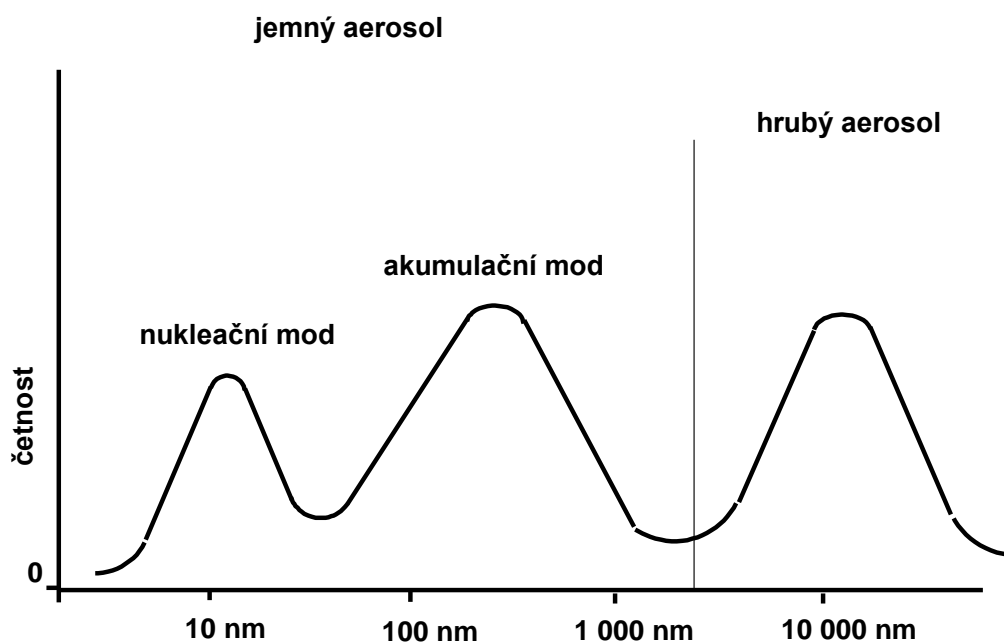
Jednotlivé částice aerosolu mohou být popsány velikostí, tvarem a hustotou, nebo pouze **aerodynamickým průměrem**. Atmosférický aerosol představuje soubor značného počtu částic, většinou od 10^2 až 10^8 částic v cm^3 , přičemž velikost částic se pohybuje v rozsahu 5 řádů (od 1 nm do 10^5 nm). Charakterizovat takový soubor popisem charakteristických veličin jednotlivých částic není dost dobře možné, proto se provádí určení počtu částic ve vybraných velikostních skupinách. Místo počtu částic je možné určovat povrch částic (nebo hmotnost částic) v těchto skupinách. Tomu se říká určení **velikostní distribuce částic aerosolu**. Vhodnou charakteristikou částice je aerodynamický průměr částice, který se v souboru vyskytuje nejčastěji (tzv. modus, častěji jen mod). Má-li distribuční křivka četnosti pouze jedno maximum, jedná se o **monomodální aerosol**, tj. o aerosol s jednou převažující velikostí. Na následujícím obrázku 4.5 je uveden případ trimodální distribuce aerosolových částic ve vzduchu, dva mody jsou v oblasti jemných

aerosolových částic, jeden mod v oblasti hrubých částic. Hranice mezi hrubým a jemným aerosolem je 2,5 μm . Pro zjednodušení je osa y uvedena jako četnost aerosolových částic, čímž se rozumí počet částic připadajících na daný interval aerodynamického průměru. Z obrázku je zřejmé, že v aerosolu se vyskytují nečastěji jemné částice s aerodynamickým průměrem 20 nm (částice nukleačního modu) a částice s aerodynamickým průměrem 300 nm (částice akumulčního modu). Z částic hrubého aerosolu převládají částice s aerodynamickým průměrem 10 μm .

Částice nukleačního modu vznikají při vysokoteplotních procesech a při fotochemických procesech v atmosféře. Vysokoteplotními procesy jsou procesy spalování, hoření, svařování, tavení kovů, tepelné zpracování kovů. Primární aerosolové částice vznikají kondenzací horkých par (na nukleačních jádrech), které následně mohou koagulovat na větší agregáty. Tyto částice jsou velmi reaktivní, setrvávají v troposféře vteřiny až desítky minut.

Částice akumulčního modu představují podstatnou část hmotnosti atmosférického aerosolu. Vznikají koagulací částic nukleačního modu, kondenzací plynů na částicích, chemickou reakcí nebo kondenzací vody na již existujících částicích. Jejich doba setrvání v atmosféře představuje dny až týdny. Z atmosféry se odstraňují zejména mokrou depozicí.

Částice v hrubém aerosolu jsou částice vzniklé zejména působením mechanických sil. Vytváří se větrem, dopravní nebo stavební aktivitou, částečně i jako společné emise s plynnými produkty spalování uhlí. Nejmenší částice vzniklé působením mechanických sil mají aerodynamický průměr 500 nm. Doba setrvání hrubého aerosolu v atmosféře je výsledkem rovnováhy mezi sedimentací a turbulentním promícháváním atmosféry. Obvykle se jedná o hodiny až dva dny.



Obr. 4.5 Zjednodušené schéma distribuce aerosolových částic v atmosféře.

Pro hodnocení atmosférických aerosolů z hlediska zdravotního působení na člověka, byly definovány velikostní skupiny označované PM_x (Particulate Matter), kde x má hodnotu 10, 2,5 nebo 1 a to v μm . Vzorek PM_x je potom takový soubor aerosolových částic s aerodynamickým průměrem x (μm), které odběrové zařízení separovalo s účinností 50%, přičemž aerosolové částice menší jsou ve vzorku s téměř 100% pravděpodobností, a částice větší s téměř nulovou pravděpodobností.

Jemný atmosférický aerosol tvoří zejména sírany, amonné ionty (zejména síran amonný), uhlík vázaný v organických sloučeninách a elementární uhlík (silně adsorbující částice)

a některé přechodné kovy. Naproti tomu materiál zemské kůry (sloučeniny křemíku, vápníku, hořčíku, hliníku a železa) a některý bioaerosol (pyl, spory a části rostlin) tvoří většinu hmotnosti hrubého aerosolu.

Dodatek k části 4.9 (Autor ing. Jan Leníček)

Prachové částice a na nich navázané organické látky jsou považovány za původce karcinomu plic. Odhadované riziko spojené s dýcháním je spojováno především se zdroji nedokonalého spalování, které emitují největší množství potenciálně karcinogenních látek. Patří mezi ně exhalace z automobilů a spalování uhlí, spalování biomasy, tabákový kouř a další zdroje (Fine, 2004; Fraser, 1999; Kleeman 1999; Lee, 2005).

Kvantitativní odhady rizika karcinogenních látek ve volném ovzduší jednoznačně prokázaly, že z produktů nedokonalého spalování jsou nejrizikovější polycyklické aromatické sloučeniny. Metodou biologicky řízené chemické identifikace byla vedle polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) prokázána celá řada mutagenních polárních organických látek jako nitrované PAH, hydroxy-nitro PAH a nitro-oxy heterocyklické sloučeniny (Lewtas, 1990, 1993).

Za použití extrapoláčnických metod byl na základě odezvy známých látek stanoven karcinogenní potenciál neznámých směsí organických sloučenin izolovaných z různých zdrojů a odhad karcinogenního rizika při celoživotní expozici (Lewtas, 1993), viz následující tabulka.

Tab. 4.8. Odhad karcinogenního rizika organických látek emitovaných z různých zdrojů

Zdroj	Polycyklické organické látky (POM) - Riziko celoživotní expozice (pro 1 μg organických látek v m ³)
Benzinový motor s katalyzátorem	4,2x10 ⁻⁵
Benzinový motor bez katalyzátoru	1,1x10 ⁻⁴
Dieselové motory	6,6x10 ⁻⁶ - 2,3x10 ⁻⁴
Spalování dřeva	2,7x10 ⁻⁵
Extrakt z ovzduší*	1,3x10 ⁻⁴
Koksárenská pec	9,3x10 ⁻⁴
Tabákový kouř	2,2x10 ⁻⁶

*Zdroje kontaminace byly - spalování dřeva 64% a emise z dopravy 36%

Albert (Albert, 1993) shrnuje odhad karcinogenního rizika při celoživotní expozici PM z benzinových a dieselových motorů vztaženou na koncentraci 1 μg PM v jednom m³ inhalovaného vzduchu. Riziko odhadnuté z dieselových motorů bylo v rozmezí 0,018-0,35 · 10⁻⁴ a z benzinových motorů 0,60 · 10⁻⁴.

Pozn: Karcinogenní riziko 1x10⁻⁶ znamená, že při celoživotní expozici uvedená koncentrace vyvolá karcinom u jednoho člověka z milionu, obdobně 1x10⁻⁴ u sta lidí z milionu exponovaných.

4.10 Atmosférická depozice

Atmosférická depozice je definována jako tok nebo přenos látek z atmosféry na zemský povrch a vyjadřuje se jako hmotnost přenesené látky na jednotku plochy za určitý čas (např. $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$). Atmosférická depozice je buď mokrá, nebo suchá. **Mokrou depozicí** se rozumí depozice spojená s atmosférickými srážkami. Jedná se nejen o srážky ve formě sněhu, deště nebo krup (**vertikální srážky**), ale i ve formě námrazy, jínovatky nebo mlhy (**horizontální srážky**). Srážky ať již vertikální nebo horizontální odstraňují z atmosféry plynné látky i aerosolové částice. Tento proces označujeme jako vymývání atmosféry (angl. „washout“). **Suchá depozice** je odstraňování plynných látek i pevných částic z atmosféry.

Suchá depozice probíhá pomaleji než mokrá, avšak neustále. Mokrá depozice probíhá epizodicky.

Atmosférickou depozici lze označit jako proces čištění atmosféry, protože se ustavuje dynamická rovnováha mezi emisí a depozicí látky.

5. Hydrosféra a její znečištění

5.1 Druhy vod

Voda je základ života na Zemi, přičemž většinu povrchu planety Země tvoří vodní plocha (70,1 %). Zásoba vody na Zemi se odhaduje na 1,38 miliard km^3 . Rozdělení této zásoby vody do jednotlivých rezervoárů (moře, ledovce, toky apod.) a toky vody v hydrologickém cyklu byly probrány již v druhé kapitole (část 2.1 Hydrologický cyklus). Voda je nejrozšířenější látkou na Zemi, i když její rozdělení není rovnoměrné. Je nepostradatelná pro život člověka, rostlin i živočichů a je hlavním médiem pro transport živin, jejich přijímání a vylučování.

Vody využívané člověkem se mimo jiné dělí na vody

- přírodní a
- odpadní.

Vody přírodní se dělí na vodu

- atmosférickou,
- povrchovou (tekoucí, stojatou, včetně moří a oceánů) a
- podzemní, která se dále může dělit na vodu prostou a vodu minerální.

Atmosférická voda se vyskytuje jako

- vodní pára, jedná se o plynné skupenství, v tomto případě o vzdušnou vlhkost,
- voda ve formě kapek nebo pevných částic (skupenství kapalné nebo pevné) tvořící oblaka a
- voda ve formě srážek kapalných (vertikální srážky – déšť, horizontální srážky - mlha a rosa) a srážek tuhých (vertikální srážky – sníh, kroupy, horizontální srážky – námraza).

Nečistoty ve srážkových vodách se liší zejména v závislosti na stupni znečištění atmosféry. Atmosférická voda patří k nejčistším druhům přírodní vody, je však znečišťována již při vzniku oblaků (jedná se o tzv. vnitrooblačné vymývání) a potom při průchodu atmosférou, kdy kapky deště a sněhové vločky vymývají velké množství aerosolů a plynných imisí znečišťujících atmosféru. Obsah rozpuštěných látek se pohybuje v rozmezí od 10 do 100 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (0,01 – 0,1 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$), u moře může koncentrace dosahovat až hodnot 0,3 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (díky NaCl resp. Na^+ a Cl^-). Vyšší koncentrace rozpuštěných látek může být dosaženo rovněž v blízkosti velkých městských a průmyslových aglomerací. Z netoxických iontů se může jednat hlavně o ionty K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , dále může atmosférická voda obsahovat i rozpuštěné plyny jako SO_2 , SO_3 , NO_x , H_2S (včetně látek, které z nich mohou následně vznikat). Atmosférická voda však může obsahovat ionty těžkých kovů, organické sloučeniny, mikroorganismy, spory rostlin a další látky.

Povrchová voda je tvořena vodou odtékající ze zemského povrchu a stojící v jezerech a vodních nádržích a vodu oceánů a moří. Vzniká srážkovou činností, výrony podzemní vody a táním ledovců. Chemické složení povrchových vod se mění zejména podél toku, méně se mění s hloubkou.

Látky znečišťující povrchové vody se obvykle dělí na:

- inertní materiály zejména z eroze půdy – bývá jich 5 až 30 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, v období velkých srážek až stovky $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- organické látky přirozeného původu – metabolické produkty vodních rostlin nebo živočichů, jejich odumřelá těla, huminové látky,

- organické látky antropogenního původu – rozsáhlá skupina látek, např. detergenty, pesticidy, ropné látky a mnoho dalších,
- anorganické látky antropogenního původu – ionty těžkých kovů, amoniak, látky z minerálních hnojiv, zejména fosforečnany (HPO_4^{2-} a H_2PO_4^-) a dusičnany (NO_3^-) a
- mikroorganismy – v určitém množství jsou vždy přítomny, mohou se vyskytovat i patogenní mikroorganismy.

Mořská voda vzhledem k jejímu množství představuje zvlášť významnou součást povrchových vod, i když z hlediska České republiky (jako státu bez přístupu k moři) se jedná o problematiku poněkud odtažitou. Mořská voda se od ostatních povrchových vod a samozřejmě i od podzemních vod nebo od atmosférické vody liší svoji salinitou. Definice salinity je dosti složitá, velmi zjednodušeně se jedná o obsah rozpuštěných látek v množství přibližně $35 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Salinita různých moří a oceánů není stejná, stejně se salinita mění i s hloubkou. Pokud jde o složení rozpuštěných látek v mořské vodě, je v následující tabulce 5.1 uveden příklad složení povrchové mořské vody.

Tab. 5.1 Složení mořské vody v povrchové mořské vodě. Uvedeny jsou jen nejvíce zastoupené ionty. Zdroj: Pilson, 2013.

Kationty ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)		Anionty ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	
Na^+	480,61	Cl^-	559,39
Mg^{2+}	54,13	SO_4^{2-}	28,935
Ca^{2+}	10,52	HCO_3^-	1,891
K^+	10,43	CO_3^{2-}	0,189

Mořská voda má vzhledem ke svému množství na Zemi rozhodující význam na klima. Tepelná kapacita veškeré vody na Zemi je mnohonásobně větší než tepelná kapacita atmosféry. To je důvodem tvrzení, že globální klima na Zemi je určováno (mimo jiné) oceánskými proudy. Podrobněji bude tato problematika rozebrána v poslední 9. kapitole.

Podzemní voda je ve srovnání s vodou povrchovou podstatně čistší než voda povrchová, jedná se o zdroj nejkvalitnější pitné vody. Podle původu rozlišujeme vody

- **vadózní**, vznikající prosakováním, infiltrací srážkových a povrchových vod a v menší míře kondenzací atmosférické vody a
- **juvenilní**, vznikající kondenzací vodních par unikajících z chladnoucího zemského magmatu, dostávající se případně až na zemský povrch jako termální prameny.

Podle složení se podzemní vody dělí na

- **vody prosté**, kde celkové množství látek ve vodě je menší než $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$,
- **minerální**, kde celkové množství látek ve vodě je větší než $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a
- **termální**, kdy teplota minerálních vod je vyšší než 25°C .

Podzemní voda může být znečištěna průsaky, a to jak ze zemědělství (hnojiva, pesticidy, hnojívka a další), tak z ropných havárií (ropné látky), z průmyslu (detergenty, organická rozpouštědla).

Pitná voda je zdravotně nezávadná voda, která ani při dlouhodobém používání nezpůsobuje zdravotní potíže ani onemocnění. Pitná voda musí splňovat ukazatele dané ČSN, získává se z různých přírodních zdrojů podzemní nebo povrchové vody. V ojedinělých případech se využívá přímo podzemní voda, většinou se používá po úpravách voda podzemní nebo povrchová.

Odpadní vody představují rozsáhlou skupinu vod ze sídlišť, závodů a zařízení, s nejrůznějším stupněm znečištění. Problematika odpadních vod a jejich další zpracování jsou náplní jiných předmětů.

5.2 Fyzikálně chemické procesy probíhající v hydrosféře

V hydrosféře se odehrává řada fyzikálně chemických procesů, mezi které patří

- iontové rovnováhy,
- rozpouštění plynů,
- rozpouštění pevných látek,
- tvorba sedimentů a
- adsorpce na pevných částicích.

5.2.1. Iontové rovnováhy

V hydrosféře se mezi ionty ustavují rovnováhy, které jsou mnohem komplikovanější, než se obvykle domníváme. Zdánlivě jednoduchým příkladem je chlorid hlinitý, který podle obecného povědomí disociuje ve vodě na ionty hlinité a chloridové podle rovnice



jedná se o silný elektrolyt, takže disociace je úplná a v roztoku jsou pouze ionty, nikoli nedisociovaný chlorid hlinitý. Ve vodném roztoku však kromě kationtu hlinitého, mohou existovat i další ionty

kation hydroxohlinitý - $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$
 kation dihydroxodihlinitý(4+) - $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$
 kation tetrahydroxotrihlinitý (5+) - $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$
 kation dihydroxohlinitý - $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$
 kation chlorohlinitý - $[\text{AlCl}]^{2+}$ a
 anion tetrahydroxohlinitanový - $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Kation hlinitý se následně po disociaci přeměňuje na výše uvedené ionty, přičemž všechny tyto následující reakce jsou zvrátané, to znamená, že dojde k ustálení rovnovážných koncentrací jednotlivých iontů. Kromě toho můžeme předpokládat, že pokud není pH vody dostatečně kyselé, může docházet k hydrolyze hlinitého kationtu, resp i jiných hlinitých iontů a k vysrážení hydroxidu hlinitého.

Předpokládejme pro zjednodušení, že pH se pohybuje v rozmezí od 0 do 1. Při těchto hodnotách, nedochází k hydrolyze za vzniku hydroxidu hlinitého a z uvedených 7 iontů hliníku existují v roztoku pouze dva v množství odpovídající alespoň přibližně 1% z celkového množství hliníku. Jedná se o kation Al^{3+} a kation $[\text{AlCl}]^{2+}$. Platí, že kation $[\text{AlCl}]^{2+}$ vzniká reakcí



s disociační konstantou

$$K = \frac{c_{[\text{AlCl}]^{2+}}}{c_{\text{Al}^{3+}} \times c_{\text{Cl}^-}} \quad 5.3,$$

současně platí, že součet koncentrací iontů obsahujících hliník je roven koncentraci odpovídající přidanému množství chloridu hlinitého (bilance hliníku)

$$c_{AlCl_3} = c_{Al^{3+}} + c_{[AlCl]^{2+}} \quad 5.4$$

a součet koncentrací iontů obsahujících atom chloru je roven

$$c_{AlCl_3} = \frac{1}{3} c_{Cl^-} + c_{[AlCl]^{2+}} \quad 5.5,$$

kde c_{Cl^-} je koncentrace chloridových iontů po ustálení rovnováhy.

Ve třech rovnicích 5.3, 5.4 a 5.5 jsou tři neznámé ($c_{Al^{3+}}$, c_{Cl^-} , $c_{[AlCl]^{2+}}$), ostatní veličiny (K a $c_{Al^{3+}}$ známe. Soustavu třech rovnic o třech neznámých lze poměrně snadno vyřešit. Zvolíme počáteční koncentraci chloridu hlinitého 0,01 M jsou výsledkem řešení tyto koncentrace

$$\begin{aligned} c_{Cl^-} &= 0,029903 \text{ M} \\ c_{Al^{3+}} &= 0,009903 \text{ M} \\ c_{[AlCl]^{2+}} &= 9,7 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

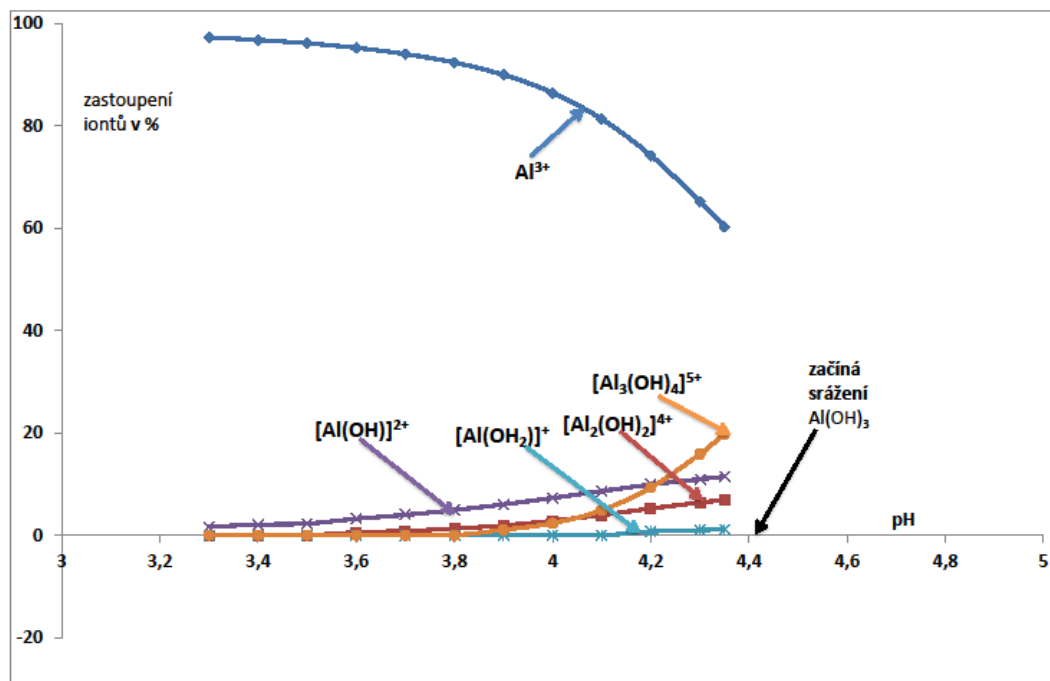
Z řešení vyplývá, že v rozmezí pH od 0 do 1 převažuje v roztoku kation hlinitý, který je doprovázen velmi malým množstvím (cca 1 %) kationtu $[AlCl]^{2+}$. V tomto rozmezí pH se koncentrace obou iontů nemění (nejsou závislé na pH), protože reakce 5.1 a 5.2 nejsou závislé na pH (v rovnicích se nevyskytují ionty H^+ resp. H_3O^+ nebo OH^-). Příklad však především demonstruje, že i pro všech 7 výše uvedených iontů lze stejným postupem sestavit osm rovnic o osmi neznámých. Osm neznámých je proto, že neznáme výsledné koncentrace iontů hliníku (těch je sedm) a výslednou koncentraci iontů Cl^- . Řešení soustav osmi rovnic o osmi neznámých je poněkud obtížnější, nikoliv však v současné době, kdy řešení lze provést pomocí počítačových programů. Počítačových programů umožňující řešení soustav iontových rovnováh, je v současné době řada (WATEQ, PHREE, MINTEQA), některé jsou volně dostupné na internetu. Z těch dostupných bude dále využíván program MINTEQA2 (Allison a kol., 1991).

Problém elektrolytu chloridu hlinitého rozpuštěného ve vodě o celkové koncentraci $AlCl_3$ 0,01 M je dále řešen pomocí výše zmíněného programu MINTEQA2. Program je volně dostupný na internetu včetně podrobného návodu. Umožňuje do výpočtu zahrnout i případný vznik sraženin, pro výpočet určení koncentrace jednotlivých iontů hliníku byla proto připuštěna i možnost vzniku sraženiny amorfního $Al(OH)_3$. Výsledky jsou uvedeny na obr. 5.1 pro rozmezí hodnot pH mezi 3,3 až 4,35.

Na obrázku jsou pro zjednodušení uvedeny pouze ionty, jejichž procentuální podíl dosáhl alespoň 1 % z celkového množství hliníku. Pro ostatní ionty to neznámá, že v roztoku nejsou, jejich podíl je však menší. Z uvedeného obrázku vyplývá několik závěrů:

1. Při hodnotě pH 4,4 se začíná vylučovat amorfni $Al(OH)_3$. Počínaje touto hodnotou pH, je část hliníku vysrážena ve formě pevného hydroxidu, část hliníku zůstává v roztoku ve formě iontů. Pokud je část z celkového množství hliníku vysrážena ve formě hydroxidu, je součet koncentrací iontů hliníku v roztoku menší než 0,01 M.
2. Teprve nad hodnotou pH cca 3,3 začíná výrazně růst koncentrace jiných iontů než Al^{3+} .
3. Pro hodnoty pH mezi 0 až 1 existuje v roztoku kation hlinitý v koncentraci 0,009903 M a kation $[AlCl]^{2+}$ o koncentraci $9,7 \cdot 10^{-5}$ M. Tyto koncentrace se

v daném rozmezí nemění. Koncentrace ostatních iontů hliníku je zanedbatelná (viz předcházející zjednodušený příklad).



Obr. 5.1 Distribuce iontů hliníku ve vodě při celkové koncentraci $AlCl_3$ 0,1 M.. Výpočet byl proveden pomocí programu MINTEQA2 (Allison a kol., 1991). Teplota 25 °C, možná sraženina amorfni $Al(OH)_3$.

Uvedený příklad rozebírá systém, kdy pevná, dobře rozpustná látka se rozpouští ve vodě a zcela disociuje. Vzniklé ionty podléhají řadě reakcí, v kterých vznikají další ionty, ustalují se rovnovážné koncentrace těchto iontů. Nemusí se přitom jednat pouze o reakce kationtů (jak je uvedeno v případě chloridu hlinitého), může se jednat i o reakce aniontů. V hydrosféře však mohou nastat i jiné podobné případy:

1. Rozpouštění některých plynů ve vodě mohou vznikat sloučeniny, které disociují v několika stupních (např. při absorpci CO_2 vzniká kyselina uhličitá, která následně podléhá disociaci do prvního a druhého stupně).
2. Obtížně rozpustné látky se ve vodě rozpouští za vzniku iontů, které podléhají dalším změnám. Příkladem je rozpouštění vápence za vzniku uhličitanového aniontu, který podléhá dalším reakcím.
3. Při změnách ve složení koncentrace iontů ve vodě (např. při znečištění), může dojít ke vzniku pevné fáze, tj. ke vzniku hrubých disperzí nebo koloidních částic. Ke vzniku pevných částic může dojít i při změně pH nebo při ochlazení.

Program MINTEQA2 a jemu podobné programy jsou použitelné i pro jiné aplikace než je výše uvedený příklad. Několik takových možností bude ještě probráno. Programy také mohou být zdrojem pro získání dat. Z uvedeného příkladu vyplývá, že obsahují údaje o možných iontech daného prvku (kationtech, aniontech i nerozpustných sloučeninách),

disociačních konstantách pro elektrolytické reakce těchto iontů nebo součinech rozpustnosti pro nerozpustné sloučeniny.

5.2.2 Rozpustnost plynů ve vodě

Dalším z fyzikálně chemických procesů probíhajících v hydrosféře je absorpce plynů. Patří k procesům, které ovlivňují život v hydrosféře zásadním způsobem, protože život vodní fauny je dán existencí rozpuštěného kyslíku ve vodě, rovněž tak činnost aerobních mikroorganismů. Rozpustnost plynů ve vodě je většinou popisována při konstantní teplotě (izotermický děj), kdy platí závislost, že množství rozpuštěného plynu je přímo úměrné parciálnímu tlaku rozpouštěného plynu nad kapalinou, z hlediska životního prostředí nad vodou. Závislost lze popsat rovnicí

$$c = k \cdot p \quad 5.6,$$

kde c je koncentrace plynu rozpuštěného ve vodě, k je konstanta pro daný plyn a danou teplotu, p je parciální tlak rozpouštěného plynu nad kapalinou. Závislost bývá označována jako Henryho zákon. Konstanta úměrnosti závisí na způsobu definování koncentrace a tlaku. Je-li např. koncentrace vyjádřena v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a parciální tlak v Pa, bude konstanta úměrnosti pro rozpouštění kyslíku ve vodě při 25°C $1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Za normálního tlaku 101,325 kPa bude parciální kyslíku p_{O_2} (obsah kyslíku ve vzduchu je 20,948 % obj., tj. molární zlomek kyslíku ve vzduchu je $x_{\text{O}_2} = 0,20948$)

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot 101\,325 = 21\,225 \text{ Pa} \quad 5.7.$$

Podle Henryho zákona je potom koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě

$$c = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot 21\,225 \text{ Pa} = 0,267 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 5.8.$$

V případě, že parciální tlak rozpouštěného plynu je vyjádřen jako relativní parciální tlak $(p_{\text{O}_2})_r$ (tj. vztážený na normální tlak, tedy $(p_{\text{O}_2})_r = p_{\text{O}_2}/p_n$, jedná se proto o veličinu bezrozměrnou) a koncentrace rozpuštěného plynu je vyjádřena jako molární zlomek (který je také veličinou bezrozměrnou), je konstanta úměrnosti v Henryho zákoně také bezrozměrná.

V následující tabulce 5.2 jsou uvedena vypočtená množství kyslíku a dusíku v čisté vodě a v mořské moře, vždy pro dvě teploty 0°C a 30°C .

Tab. 5.2. Vypočtená množství vzdušného kyslíku a dusíku v čisté vodě a v mořské moře, vždy pro dvě teploty - 0°C a 30°C . Údaje jsou v mg plynu na kg vody. Zdroj: Pilson, 2013.

plyn	Čistá voda		Mořská voda (salinita $35 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)	
	0°C	30°C	0°C	30°C
O ₂ (vzdušný)	14,62 mg · kg ⁻¹	7,59 mg · kg ⁻¹	11,13 mg · kg ⁻¹	6,10 mg · kg ⁻¹
N ₂ (vzdušný)	23,27 mg · kg ⁻¹	12,83 mg · kg ⁻¹	17,42 mg · kg ⁻¹	10,15 mg · kg ⁻¹

Tabulka dokladuje dvě obecně platné skutečnosti:

- S rostoucí teplotou se množství absorbovaných plynů snižuje.
- Množství absorbovaného plynu je ve vodném roztoku menší než v čisté vodě.

Údaj, který získáme výpočtem podle Henryho zákona, odpovídá rovnováze mezi plynem nad vodou a plynem rozpuštěným ve vodě. V přírodě však mohou nastat situace, kdy

této rovnováhy nebylo dosaženo, nebo nemůže být dosaženo. V přírodě je vždy určitou rychlostí rozpuštěný kyslík odebírán (spotřebováván rybami nebo aerobními mikroorganismy), ne vždy však může být doplňován rozpouštěním ze vzduchu. Je-li hladina vody pokryta ledem nebo vrstvou nafty, vzdušný kyslík není v kontaktu s vodní hladinou, nemůže být doplňován, a rozpuštěný kyslík ve vodě se časem spotřebuje a ryby uhynou. Proto při déletrvajících mrazech rybáři rozbíjejí led na rybnících, aby umožnili opětovnou absorpci kyslíku do vody a zabezpečili kyslík ve vodě.

Podobně v období velkých veder, kdy množství kyslíku rozpuštěného ve vodě vlivem rostoucí teploty klesá, může jeho rozpuštěné množství klesat rychleji, než je rychlost jeho přísunu do větších hloubek. Řešením je proto přečerpávání vody a zpětné rozstříkávání vody na hladinu vody tak, aby došlo k co největšímu kontaktu vody se vzduchem. Voda je tak rychle nasycena kyslíkem a velký objem vody je současně promícháván. Tím se docílí co nejrychlejšího sycení vody kyslíkem i do větších hloubek.

Uvedené příklady se týkaly dusíku a kyslíku, tedy plynů, které s vodou nereagují. Poněkud komplikovanější situace nastává, pokud sledujeme rozpouštění plynů, které s vodou reagují. Jedná se např. o CO₂, SO₂ nebo NH₃. Nejprve probereme rozpouštění oxidu uhličitého ve vodě, tedy plynu, který je přirozenou součástí vzduchu. Rozpouštění oxidu uhličitého lze popsat rovnicí



kteřá je následována rovnicí popisující vznik kyseliny uhličité

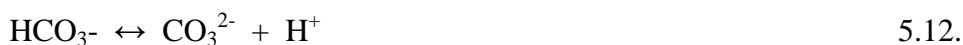


Koncentraci CO₂(aq) (tedy nehydratované formy rozpuštěného oxidu uhličitého) nelze analyticky stanovit nebo jednoduše vypočítat odděleně od koncentrace H₂CO₃ (hydratované formy rozpuštěného oxidu uhličitého). Proto se většinou uvádí koncentrace obou forem dohromady a počítají se z Henryho zákona (rovnice 5.6), kde koncentrace rozpuštěného oxidu uhličitého zahrnuje obě formy oxidu uhličitého (tedy CO₂(aq) i H₂CO₃).

Kyselina uhličitá podléhá disociaci do prvního a druhého stupně



a



Řešení provedené prostřednictvím programu MINTEQA2 pro obsah oxidu uhličitého ve vzduchu 380 ppm (v/v) a teplotu 25 °C vede k následujícím výsledkům: pH = 5,62; koncentrace iontů HCO₃⁻ a iontů CO₃²⁻ je 2,48 · 10⁻⁶ mol · dm⁻³ a 5,39 · 10⁻¹¹ mol · dm⁻³. Součet koncentrací CO₂(aq) a H₂CO₃ je 1,29 · 10⁻⁵ mol · dm⁻³. Z porovnání koncentrace iontů uhličitánových a koncentrace iontů hydrogenuhličitánových je patrné, že při výsledném pH 5,62 je koncentrace uhličitánových iontů zanedbatelná. Jinak řečeno, při pH = 5,62 probíhá disociace kyseliny uhličité převážně jen do prvního stupně.

Uvedený výpočet dokladuje mírně kyselé pH pro dešťové srážky v dokonale čisté atmosféře, jak je uvedeno v předcházející kapitole, v části 4.4.4.

5.2.3 Rozpouštění pevných látek - součin rozpustnosti

Součin rozpustnosti je veličina, která charakterizuje rozpustnost obtížně rozpustných látek, pokud při rozpouštění vznikají ionty. Při rozpouštění se ustaluje rovnováha mezi tuhou nedisociovanou solí a jejími ionty v nasyceném roztoku. Např. síran olovnatý disociuje podle rovnice



kde součin rozpustnosti K_s je v tomto případě vyjádřen vztahem

$$K_s = c_{\text{Pb}^{2+}} \times c_{\text{PbSO}_4^{2-}} \quad 5.14.$$

Podrobnosti o součinu rozpustnosti lze nalézt ve skriptech Obecné chemie (Loučka, 2002), nebo v každé učebnici obecné chemie.

Součin rozpustnosti síranu olovnatého je $1,5 \cdot 10^{-8}$ (pro teplotu 25°C), a pokud se rozpouštění odehrává v čisté vodě, musí být koncentrace rozpouštěním vzniklých iontů olovnatých stejná jako koncentrace iontů síranových. Platí tedy

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = c_{\text{PbSO}_4^{2-}} \text{ a tudíž } K_s = (c_{\text{Pb}^{2+}})^2 = 1,5 \cdot 10^{-8}$$

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = (1,5 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1,224 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Sraženina síranu olovnatého v čisté vodě bude tedy v rovnováze s kationty olovnatými a anionty síranovými o stejné koncentraci $1,224 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tímto jednoduchým výpočtem je možné spočítat rozpustnost řady pevných látek vyskytujících se v přírodě a do určité míry, byť nepatrné, se rozpouštějících.

Uvedenou rovnováhu je třeba chápat jako rovnováhu mezi rozpouštěním pevné fáze a vznikem sraženiny (tedy pevné fáze). Máme-li podle předcházejícího případu roztok o koncentraci iontů Pb^{2+} a SO_4^{2-} o stejné koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, nedojde ke vzniku sraženiny, protože součin jejich koncentrací je 10^{-8} , což je číslo nižší než je součin rozpustnosti síranu olovnatého ($1,5 \cdot 10^{-8}$). Zvýšíme-li však koncentraci síranových aniontů (např. přidáním síranu sodného) na hodnotu $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, bude výsledný součin koncentrací obou iontů $2 \cdot 10^{-8}$, bude tedy vyšší, než je součin rozpustnosti. Proto dojde ke vzniku nerozpustné sraženiny síranu olovnatého. Vznikem sraženiny se budou snižovat koncentrace obou iontů, až součin koncentrací poklesne na hodnotu $1,5 \cdot 10^{-8}$. Součin rozpustnosti závisí na teplotě, s rostoucí teplotou roste.

V případě, že se jedná o sloučeniny uhličitany (vápenec, dolomit apod.) bude však výpočet koncentrace rozpuštěných iontů zkomplikován následujícími reakcemi uhličitánového aniontu. Příklad výpočtu provedeme pro vápenec (pro případ kalcitu tj. uhličitanu vápenatého krystalizujícího v šesterečné soustavě), $K_s = 3,35 \cdot 10^{-9}$.

Rozpouštění kalcitu probíhá podle rovnice



přičemž uhličitánový anion je současně v rovnováze s anionty hydrogenuhličitánovými, podle rovnice



a ten je současně v rovnováze s kyselinou uhličitou a oxidem uhličitým rozpuštěným ve vodě podle rovnic



Kromě toho mohou vzniknout i další kationty vápníku podle rovnic

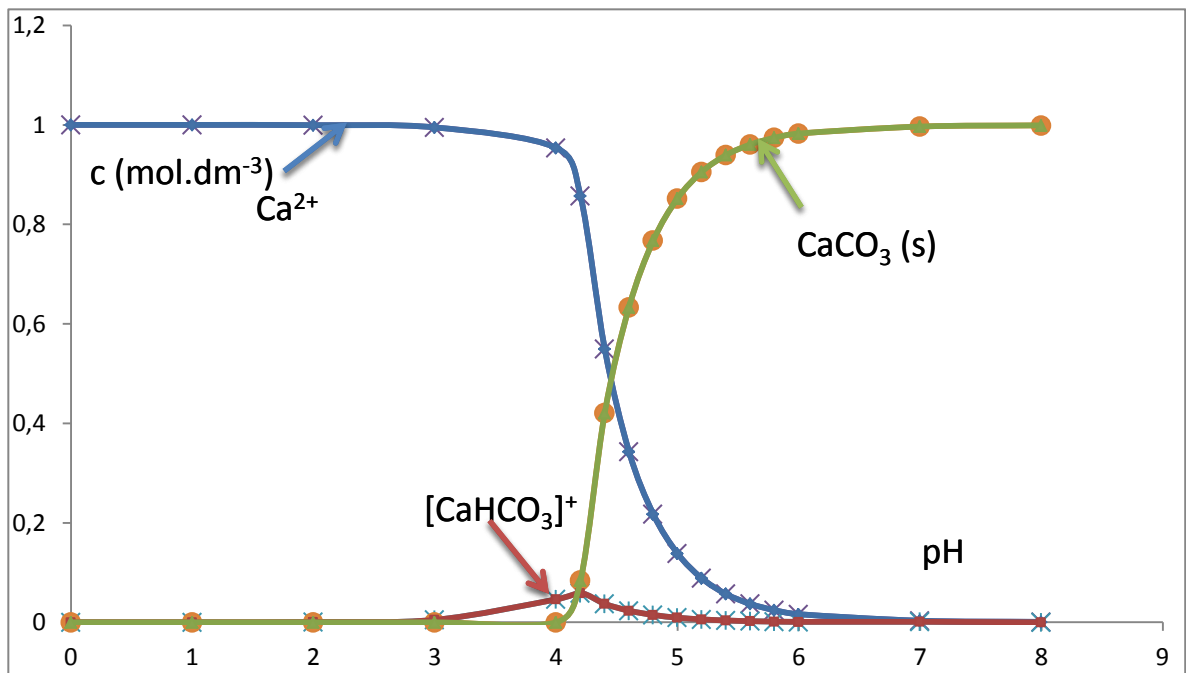


Opět platí, že podle rovnice 5.15 vznikne dvojice iontů, z nichž anion uhličitánový podléhá řadě následných reakcí, vedoucích až ke vzniku dvou forem oxidu uhličitého, hydratované a nehydratované formy, přičemž obě formy oxidu uhličitého (tedy $\text{CO}_2(\text{aq})$ i H_2CO_3) jsou v rovnováze s atmosférickým oxidem uhličitým. Z kationtu vápenatého mohou vzniknout dva druhy komplexních kationtů vápníku. Jedná se tedy opět o soustavu šesti rovnic, se šesti neznámými – koncentrace Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $[\text{CaHCO}_3]^+$, $[\text{CaOH}]^+$, a součet koncentrací H_2CO_3 a $\text{CO}_2(\text{aq})$. Řešení této soustavy programem MINTEQA2 vede k následujícím rovnovážným koncentracím:

pH = 9,21	
koncentrace Ca^{2+}	$1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$[\text{CaHCO}_3]^+$	$1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$[\text{CaOH}]^+$	$1,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
CO_3^{2-}	$3,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
HCO_3^- ,	$8,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
součet koncentrací H_2CO_3 a $\text{CO}_2(\text{aq})$.	$2,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Je proto možné předpokládat, že voda, která protéká podloží, které je tvořené kalcitem, bude mít uvedené složení. Uvedený příklad byl řešen pro případ, kdy množství rozpouštěné látky je „neohrazené“ (infinite). To je případ, kdy voda protéká neohrazeným podloží. Jiný případ nastane, kdy se jedná o rozpouštění určitého množství kalcitu. Výpočet byl proveden opět programem MINTEQA2 pro množství $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kalcitu. Výsledek je uveden na obr. 5.2.

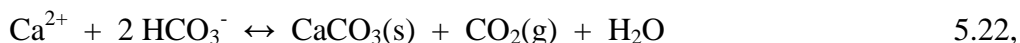
Jak je z obrázku zřejmé, k rozpouštění uhličitánu vápenatého ve formě kalcitu prakticky nedochází, je-li výsledné pH roztoku větší než 7. Je-li výsledné pH = 4, je většina kalcitu rozpuštěna, rozpuštěný vápník existuje převážně ve formě iontů Ca^{2+} , pouze několik % ve formě kationtu hydrogenkarbonátovápenatého $[\text{CaHCO}_3]^+$. Je-li $\text{pH} < 3$, je veškerý kalcit rozpuštěn, vápník existuje téměř jen jako kation vápenatý Ca^{2+} , množství kationtu hydroxovápenatého $[\text{CaOH}]^+$ je zanedbatelné.



Obr. 5.2. Závislost koncentrace jednotlivých forem vápníku na výsledném pH roztoku. Celková koncentrace všech forem vápníku je $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jsou uvedeny pouze formy vápníku překračující 1 % z celkové koncentrace vápníku.

5.2.4 Tvorba sedimentů

Tvorba sedimentů resp. usazenin úzce souvisí s pojmem tvrdost vody. Tvrdost vody je označení spíše tradiční a souvisí zejména s množstvím vápenatých a hořečnatých kationtů ve vodách, ale i dnes se mluví o vodách měkkých nebo tvrdých. Pokud je obsah vápenatých a hořečnatých kationtů ve vodě nízký, myslí se tím voda měkká, v opačném případě se jedná o vodu tvrdou. Někdy se uvádějí kromě kationtů vápenatého a hořečnatého i jiné kationty (např. Ba^{2+} nebo Sr^{2+}). Používalo se i rozlišení tvrdosti na tvrdost přechodnou a stálou, případně i další. Za přechodnou tvrdost se považoval obsah aniontů hydrogenuhličitanových, které varem přecházejí na nerozpustné uhličitany vápenaté nebo hořečnaté za uvolnění plynného CO_2 podle rovnice



resp.



Tyto rovnice popisují princip vzniku pevných nánosů v potrubí na dně kotlů obsahujících teplou nebo horkou vodu. Obsahují zejména uhličitany vápenaté a hořečnaté, nejsou to však pouze tyto látky.

Sedimenty vznikají

- usazováním splachů z půdy (jílové minerály, erodované horniny, kalcit, dolomit a další), případně i pevných látek pocházejících z antropogenní činnosti,
- poklesem teploty,

- změnami pH,
- ale i srážecími reakcemi.

Pokud sedimenty vznikají srážením iontů, řídí se opět rovnováhou dle součinu rozpustnosti. Vzhledem k tomu, že součin rozpustnosti je závislý na teplotě, může docházet ke tvorbě sedimentů i poklesem teploty.

Písek, jíly, minerály i jiné částice vzniklé erozí půdy, jsou částice obvykle větších rozměrů, takže v klidné vodě, nebo ve vodě pohybující se malou rychlostí, snadno sedimentují. Pokud se jedná o částice koloidních rozměrů (za koloidní částice se považují částice menší než 1 000 nm resp. 500 nm), může být rychlost sedimentace velmi nízká.

Ner rozpustné částice mohou vznikat i při poklesu teploty. Rozpustnost látek obecně klesá s klesající teplotou (součin rozpustnosti klesá s klesající teplotou), takže i při snížení teploty může dojít k vypadávání látek z roztoku. V těchto případech platí, že velikost pevných částic bude záviset na rychlosti ochlazování.

V některých případech se mohou tvořit pevné částice i srážecími reakcemi. Příkladem je reakce vápenatých kationtů s anionty hydrogenfosforečnanovými (hnojení fosforečnanovými hnojiv) podle rovnice



V tomto případě vzniká hydroxid-tris(fosforečnan) pentavápenatý (triviální název hydroxyapatit). Srážecí reakce mohou vést ke vzniku již zmíněných fosforečnanů, dále i ner rozpustných humátů, hydratovaných oxidů kovů, uhličitánů a sulfidů (Fe, Mn, Al, Ca, Mg aj.)

Dolní mez velikosti koloidních částic představuje několik nm. Částice ještě menší jsou jednoduché molekuly nebo ionty. Jsou-li ve vodách koloidní částice, vidíme při pozorování kolmo na směr dopadajícího světla zákal, mluvíme o opalescenci. Jedná se vlastně o rozptyl světla na disperzních částicích, danému jevu se říká Tyndalův jev.

Ve vodách se mohou často vyskytovat vysokomolekulární koloidy, které jsou tvořeny molekulami, které mají rozměry koloidních částic. Jsou tvořeny bílkovinami, polysacharidy, huminovými látkami, tříslovinami a dalšími. Naproti tomu micelární (asociativní) koloidy jsou tvořeny větším počtem menších molekul. Vzniklý útvar označujeme jako micelu. Pokud je koncentrace původních molekul nízká, molekuly se nespojují (neasociují), teprve při překročení kritické micelární koncentrace dojde ke vzniku micel. Mezi takové látky patří saponiny, tenzidy a některá barviva.

Důležitou vlastností koloidních částic je jejich náboj, který brání koagulaci (spojování jednotlivých částic) a tím vzniku větších částic, které by rychleji sedimentovaly.

5.2.5 Adsorpce na pevných částicích

Adsorpce v hydrosféře je děj interakce chemické látky z hydrosféry s povrchem pevné fáze. Pevnou fází mohou být jak částice rozptýlené ve vodě, tak pevná fáze vodu ohraničující. Rozlišujeme adsorpci fyzikální, chemisorpci a iontovou výměnu, která je někdy označována jako elektrostatická adsorpce. Podstatou fyzikální adsorpce jsou slabé van der Waalsovy mezimolekulové síly, může dojít i ke vzniku několika adsorbovaných vrstev. Vazebná kapacita může být proto značná. Podstatou chemisorpce je vznik elektronové vazby. Chemisorpce se odehrává pouze na vazebných místech, jejichž počet je konečný a vazebná kapacita bude proto menší ve srovnání s fyzikální adsorpcí.

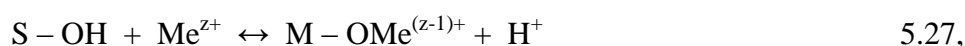
Absorbent (látka, na které adsorpce probíhá) má velice často na svém povrchu náboj. Povrchový náboj vzniká buď disociací skupin v povrchové vrstvě, nebo adsorpcí iontů. V případě disociace jde nejčastěji o disociaci hydroxylové skupiny podle rovnic



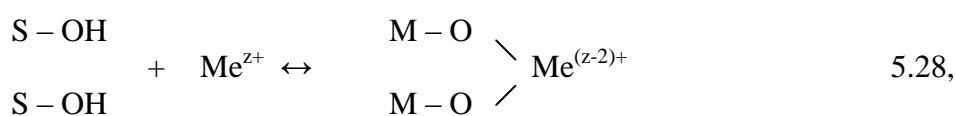
pro vyšší hodnoty pH, a pro nižší hodnoty pH



kde S znamená povrchové místo. Vázání iontů na povrchová místa může probíhat různými způsoby. Jedná se např. o výměnu iontů



o tzv. chelataci



nebo v případě, že se jedná o komplexní ion $[MeL]^{z+}$



Adsorbovat se mohou i anionty a látky organické. Adsorpce může probíhat nejen na minerálních látkách (např. hydratované oxidy, silikáty, jílové minerály, formy elementárního uhlíku s velkým povrchem atd.), ale i na látkách organických, zejména na huminových látkách. Množství adsorbované látky na jednotce hmotnosti se vyjadřuje nejčastěji adsorpčními izotermami, které vyjadřují závislost množství adsorbované látky na koncentraci adsorbované látky při konstantní teplotě. Většinou se adsorbované množství vyjadřuje jako hmotnost adsorbované látky vztaženou na hmotnost absorbentu.

Nejčastěji se používají Freundlichova izoterma a Langmuirova izoterma. Freundlichova izoterma se obvykle vyjadřuje vztahem

$$a = k \cdot c^{1/n} \quad 5.30,$$

kde a je adsorbované množství na jednotce hmotnosti, c je koncentrace adsorbované látky, k a n jsou konstanty. Konstanta n nabývá hodnot větších než 1, hodnota exponentu $1/n$ se pohybuje mezi hodnotami 0,2 až 0,9.

Langmuirova izoterma má tvar

$$a = a_m \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c) \quad 5.31.$$

kde a je adsorbované množství, c je koncentrace adsorbované látky, a_m je maximální adsorbovatelné množství (množství adsorbované látky odpovídající monovrstvě), b je konstanta.

Freundlichova a Langmuirova izotermy jsou izotermy velmi často používané a odvozuje se od nich řada dalších. Při odvozování další izotermy se vychází např. z představ, že

- na povrchu je více skupin povrchových míst,

- povrch není energeticky homogenní,
- nedochází pouze k vytvoření monovrstvy, může vznikat více vrstev.

Adsorpce v hydrosféře zásadním způsobem ovlivňuje pohyb polutantů v hydrosféře. Volný polutant (nadsorbovaný) se může v hydrosféře šířit relativně dobře a to buď samovolnou difuzí, nebo rychleji migrací (vynucený pohyb např. gravitací). Pohyb polutantů vázaných na pevných částicích je výrazně omezen. I částice malých rozměrů se v hydrosféře budou pohybovat pomaleji než nevázaný polutant, částice větších rozměrů se však mohou stát téměř nepohyblivými a pokud je polutant vázán dostatečně pevně, pohyb polutantu bude téměř zastaven.

5.3. Mikrobiální procesy ve vodách

Mikrobiální procesy byly obecně zmíněny již ve druhé části (biogeochemické cykly) a shrnuty v části 3.3.2. Zmiňované procesy se odehrávají i v hydrosféře, a nebudou již v této kapitole probírány. S mikrobiálními procesy však souvisí některé klíčové ukazatele hodnocení vod, jako je biochemická spotřeba kyslíku (BSK) a chemická spotřeba kyslíku (CHSK).

5.4 Znečištění hydrosféry

Stejně jako znečišťování atmosféry je i znečišťování hydrosféry velmi rozsáhlé jak z hlediska množství polutantů, tak i z hlediska jejich rozmanitosti.

Z hlediska tzv. „makropolutantů“ (tj. polutantů, které se vyskytují v hydrosféře v největší míře) lze uvést zejména (Schwarzenbach, 2006; Moldan, 2009):

- Anorganický dusík - celkem protéká řekami 21 mil. tun · rok⁻¹, z toho 75 % je antropogenního původu.
- Anorganický fosfor, celkem protéká řekami 5,6 mil. tun · rok⁻¹, z toho je 60 % antropogenního původu.
- Těžké kovy ve vodě antropogenního původu ve vodě (zejména Zn, Cr, Ni, Pb, Cd, Hg, 0,3 až 1 mil. tun · rok⁻¹).

Z hlediska producentů se jedná zejména následující výroby a havárie:

- Výroba hnojiv – 140 mil. tun · rok⁻¹.
- Výroba pesticidů – 5 mil. tun · rok⁻¹.
- Výroba syntetických organických chemikálií – 300 mil. tun · rok⁻¹.
- Ropné havárie (průměr z let 1980 – 2000) – 0,5 mil. tun · rok⁻¹.

Velmi často se uvádějí (z hlediska potenciálního ohrožení trvalého působení) tři hlavní skupiny zdrojů znečištění hydrosféry podle původu:

1. Z průmyslové výroby. Nejčastějšími polutanty jsou ropné látky (ropa i produkty ropy), detergenty, radioaktivní látky a obecně organické i anorganické látky.
2. Ze zemědělské výroby. Jedná se o umělá hnojiva, pesticidy a odpady ze zemědělské výroby.
3. Z osídlení. Jedná se o pevné odpady (skládky) a městské odpadní vody.

Uvedený přehled je velmi obecný, další popis podrobnějšího členění přesahuje rámec tohoto předmětu.

5.4.1 Ukazatelé BSK, CHSK a ORP

Mezi nejdůležitější ukazatele kvantitativního hodnocení znečištění vod patří biochemická spotřeba kyslíku (BSK resp. BOD z anglického Biochemical Oxygen Demand),

chemická spotřeba kyslíku (CHSK resp. COD z anglického Chemical Oxygen Demand) a oxidačně-redukční potenciál (ORP).

Biochemická spotřeba kyslíku

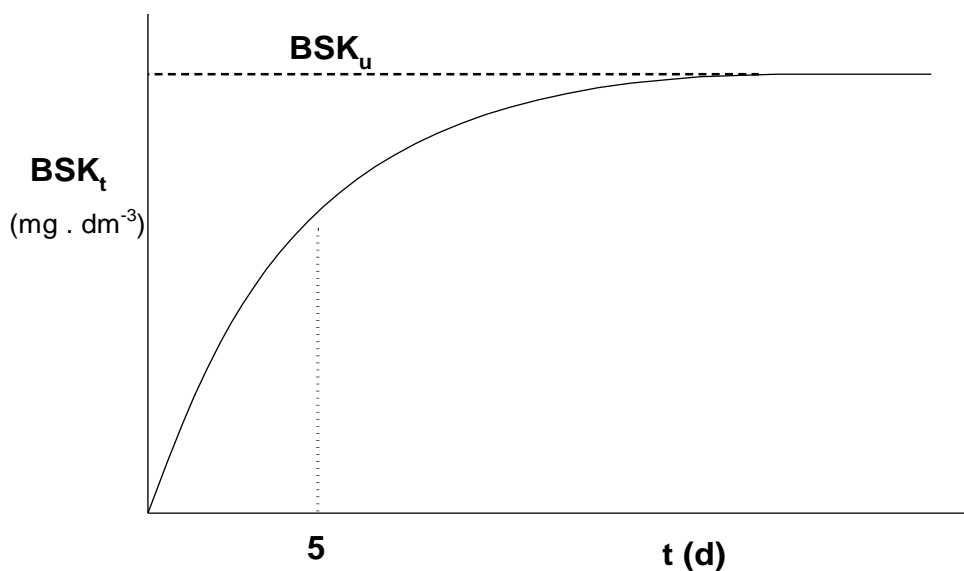
Biochemická spotřeba kyslíku je definována jako hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek v oxickém prostředí biochemickou oxidací organických, popřípadě anorganických látek ve vodě. Vyjadřuje se v $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Měří se úbytek kyslíku rozpuštěného ve vzorku vody v lahvičce na začátku a na konci inkubace. Během inkubace musí být vzorek ve tmě, inkubace se provádí při dohodnuté teplotě $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Množství rozpuštěného kyslíku ve vodě není příliš velké, a pokud je koncentrace nečistot příliš velká, mohlo by dojít k vyčerpání rozpuštěného kyslíku. V případě vzorku s větším znečištěním musí být proto vzorky zředěny. U povrchových a splaškových vod je ve vodě přítomno dostatečné množství mikroorganismů k zahuštění biochemické oxidace. To neplatí u některých průmyslových vod. V těchto případech se provádí dodatečná inokulace.

Průběh biochemické spotřeby kyslíku je závislý na čase. Předpokládá-li se pouze biochemická oxidace uhlíku na CO_2 a vodíku na H_2O , platí vztah

$$\frac{d BSK_t}{d t} = k \cdot (BSK_u - BSK_t) \quad 5.32,$$

kde BSK_u je **úplná BSK**, BSK_t je *BSK* v čase t , k je rychlostní konstanta. Integrací této rovnice od 0 do t se získá rovnice

$$BSK = BSK_u \cdot (1 - e^{-kt}) \quad 5.33.$$

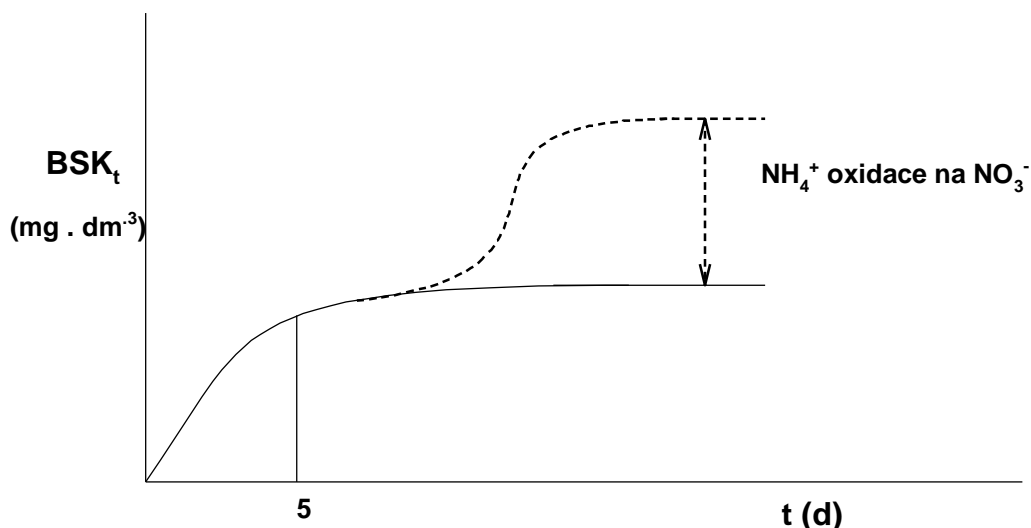


Časová změna BSK_t je znázorněna na následujícím obrázku 5.3.

Obr. 5.3 Průběh BSK u látek oxidujících pouze uhlík na CO_2 a vodík na H_2O .

Platí, že většina organických látek je mikroorganismy zoxidována do 20 dnů. V současné době se k vyhodnocování vzorků používá doba 5 dnů, a ukazatel bývá proto označován jako **BSK₅**. Protože oxidované látky se liší rychlostní konstantou k , liší se i průběh oxidace u jednotlivých látek. Ukazatel **BSK₅** proto není přesnou mírou organického znečištění.

V přítomnosti amoniakálního dusíku probíhá nejprve oxidace organických uhlíkatých látek, teprve potom oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany (proces nitrifikace). Zjednodušeně je průběh obou procesů znázorněn na obr. 5.4.



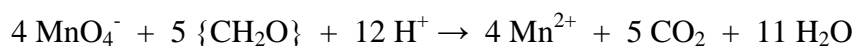
Obr. 5.4. Časový průběh BSK pro případ přítomnosti amoniakálního dusíku.

Jak je znázorněno na obr. 5.4, proces nitrifikace obvykle začíná až po 10 nebo 13 dnech. Za určitých podmínek může nitrifikace probíhat hned zpočátku, a hodnoty **BSK₅** zahrnují i spotřebu kyslíku na nitrifikaci, jinak řečeno, hodnota **BSK₅** nezahrnuje množství kyslíku potřebného k oxidaci pouze organických látek.

Chemická spotřeba kyslíku

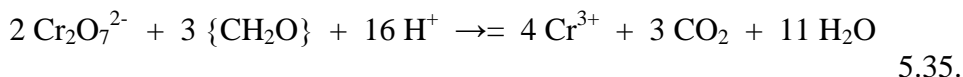
Stejně jako se v praxi používá k hodnocení stupně znečištění vod ukazatel **BSK**, používá se běžně i ukazatel **chemické spotřeby kyslíku (CHSK)**. Ukazatel informuje o množství redukujících látek přítomných v jednotce objemu (dm^3) sledované vody. Množství těchto nečistot se určí spotřebou oxidačního činidla potřebného k jejich oxidaci. Množství oxidačního činidla se přepočítává na ekvivalentní hmotnost (mg) kyslíku. Ukazatelé **CHSK** se tedy udávají jako $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jako oxidační činidla se používá **dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** nebo **manganistan draselný KMnO_4** . Potom se používají zkratky **CHSK_{Cr}** nebo **CHSK_{Mn}**. Zkratka **CHSK** bez indexu znamená obvykle **CHSK_{Cr}**. Oxidační schopnost používaných chemických činidel je větší než aerobních bakterií při stanovení **BSK**.

Velký podíl redukujících nečistot ve vodách představují obvykle organické látky. Označíme-li obecnou organickou látku vzorcem $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ probíhá stanovení chemické spotřeby kyslíku podle následujících rovnic



5.34

a



Používá se i termín **teoretická spotřeba kyslíku**. V současnosti se přednostně používá zkratka ThSK na rozdíl od dříve používané zkratky TSK. Vychází se z anglické zkratky **ThOD** (**T**heoretical **O**xxygen **D**emand). ThSK se udává v gramech (nebo v molech) kyslíku potřebných k úplné oxidaci 1 g (nebo molu) organické látky.

Oxidačně-redukční potenciál

Absolutní potenciál elektrody není možné měřit, měření potenciálu se proto vždy provádí měřením potenciálu elektrody vůči jiné elektrodě, uváděné jako elektroda referenční. Podle dohody je oxidačně-redukční potenciál vzorku vody oxidačně-redukčním potenciálem elektrody vztažený vůči standardní vodíkové elektrodě a označuje se jako ORP resp. ORP_H. Pokud změříme oxidačně-redukční potenciál ORP_M vůči referenční elektrodě, jejíž potenciál vůči standardní vodíkové elektrodě je ORP_{ref}, provedeme přepočítání na ORP_H podle rovnice

$$\text{ORP}_H = \text{ORP}_M + \text{ORP}_{\text{ref}} \quad 5.36.$$

ORP je obvykle určen koncentrací rozpuštěného kyslíku. Pokud je jeho koncentrace nízká, je určen dominantním oxidačně-redukčním systémem (např. Fe^{II}/Fe^{III}, Mn^{II}/Mn^{IV} nebo S^{-II}/S^{VI}). Původně se rozlišovaly **podmínky aerobní** (kyslíkaté, oxické) a **anaerobní** (bezokyslíkaté). Později byly zavedeny i podmínky **anoxické**. Obvyklý rozsah ORP ve vodách je -500 mV až 500 mV. Přitom

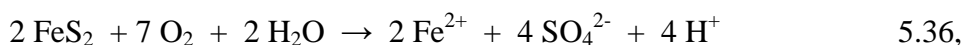
- aerobním podmínkám odpovídají kladné hodnoty ORP_H,
- anoxickým podmínkám odpovídají hodnoty ORP od 150 mV do 250 mV.

Za anoxických podmínek není ve vodě přítomen rozpuštěný elementární kyslík, k oxidaci jsou využívány anionty dusitanové a dusičnanové, které se redukují na elementární dusík.

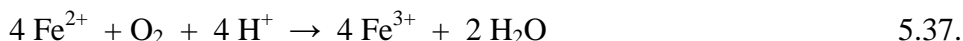
ORP má zásadní význam pro chemické a biochemické procesy probíhající ve vodách. Určuje formy sloučenin vyskytujících se v různých oxidačních stupních a ovlivňuje i biochemické procesy nitrifikace, denitrifikace a další. Protože oxidačně-redukční procesy ve vodách probíhají poměrně pomalu, mohou se hodnoty ORP při měření ustalovat pomalu (až hodinu a více).

5.4.2 Kyselé důlní vody

Kyselé důlní vody (používá se i zkrácený termín důlní vody) se vyskytují zvláště v souvislosti s těžbou hnědého uhlí. Vyznačují se silně kyselou reakcí, pH v důlních vodách vykazuje i hodnoty nižší než 2. Hnědé uhlí je doprovázeno pyritem (FeS₂), přičemž pyrit je snadno oxidován vzdušným kyslíkem podle rovnice



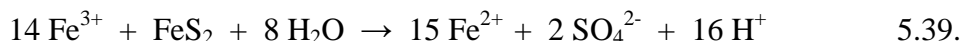
za vzniku síranových iontů a iontů H⁺. Následuje oxidace Fe^{II} na Fe^{III} podle rovnice



Reakce podle rovnice 5.37 je při neutrálním pH relativně rychlá, při nižších hodnotách se zpomaluje. Je-li pH vyšší než 3, dochází k hydrolyze Fe^{3+}



čímž dochází k produkci další acidity. Jsou-li ionty Fe^{3+} v kontaktu s nezoxidovaným pyritem, probíhá reakce



Tato reakce je rychlejší než oxidace pyritu vzdušným kyslíkem (rovnice 5.36) a mnohem rychlejší než oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} (rovnice 5.37). Oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} je nejpomalejší z reakcí vedoucích ke vzniku kyselých důlních vod, je tudíž limitujícím faktorem pro jejich vznik. Reakce 5.37 je pomalá při nízkých hodnotách pH, je však katalyzována bakteriemi *Thiobacillus ferrooxidans*, které její průběh urychlují.

Popsaný mechanismu vzniku kyselých vod se netýká jen dolů s hnědým uhlím, ale jakýchkoliv odpadů, které rovněž pyrit obsahují. Pyrit mohou obsahovat haldy ze skrývek z povrchové těžby hnědého uhlí, nebo se může jednat o haldy, které vznikly jako odpad při těžbě rud, kde je pyrit nežádoucí příměsí. I takové haldy povedou ke vzniku kyselých odpadních vod podle uvedeného mechanismu.

Vznik kyselých důlních vod se neomezuje na výskyt pyritu. Obecně platí, že při těžbě sulfidických rud sulfidy kovů postupně zvětrávají a působením vzdušného kyslíku, sirných bakterií a vody produkují kyselinu sírovou a sírany příslušných kovů. Mechanismu jejich vzniku bude však jiný než jsou výše uvedené rovnice

5.4.3 Znečištění vod ropnými látkami

Za ropné látky se obvykle považuje nejen ropa, ale i produkty získávané ze zpracování ropy jako jsou mazací oleje, motorová nafta, benzin a řada dalších. Mluvíme-li o znečišťování hydrosféry ropnými látkami, neomezujeme se pouze na havárie tankerů převážejících ropu, ale patří sem i znečištění hydrosféry jinými ropnými látkami. Patří sem samozřejmě i havárie menšího rozsahu z hlediska množství ropné látky, než odpovídá množství ropy převážené v tankerech (řádově sta tisíce tun). Chování ropy a ropných látek v hydrosféře je více či méně obdobné.

Ropná látka v hydrosféře netvoří pouze vrstvu na hladině (ropné látky jsou většinou lehčí než voda), ale dále:

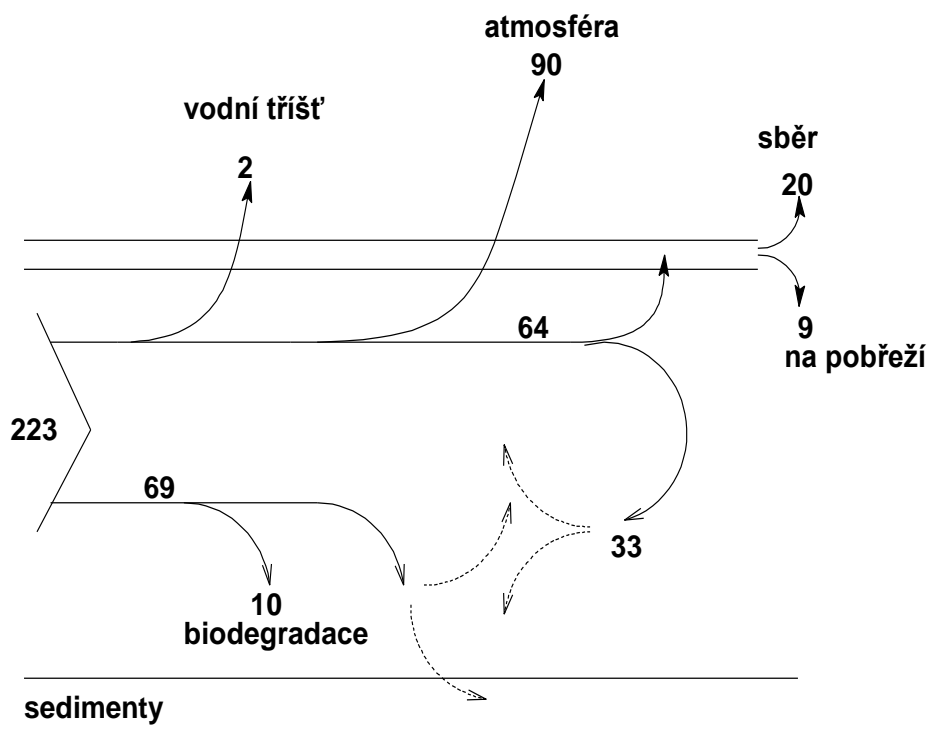
- Tvoří emulzi, sestávající z drobných kapiček ropné látky vznášejících se ve vodě.
- Rozpouští se ve vodě. Záleží na druhu ropné látky, uvádí se rozpětí pro rozpustnost 1 až $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- Sorbuje se na částicích ve vodě (jílu, půdy, planktonu atp.) Částice ztěžknou a mohou sedimentovat. Ropné látky takto přecházejí do sedimentů.

Film na povrchu brání absorpci kyslíku. Je-li tloušťka filmu silnější než 0,5 mm, absorpce kyslíku ve vodě je silně omezena. Rozpuštěný kyslík ve vodě se postupně vyčerpá a život ve vodě postupně odumírá.

Ropná látka na hladině **může být odstraněna**, v případě proudící vody je třeba použít normých stěn. Lze použít i **sorpce ropné látky** na vhodný práškovitý materiál s velkým povrchem (např. vapex). Tím se na povrchu vytvoří pěna, kterou lze odstranit. Ropná látka se

z hladiny odpařuje a do určité míry **podléhá i fotooxidaci**. Ropné látky dále **podléhají přirozeným mikrobiálním procesům**. Uvádí se však, že přirozené odbourávání minerálních olejů trvá 30 až 40 let. V současnosti již byly vypracovány nákladné technologické procesy dekontaminace bakteriemi, pro které jsou ropné látky živným substrátem.

Rozložení ropné skvrny po havárii tankeru Amoco Cadiz v březnu 1978 na francouzském pobřeží (údaje v tis. t.) je uvedeno na následujícím obrázku 5.5.



Obr. 5.5. Rozložení ropné skvrny po havárii tankeru Amoco Cadiz v březnu 1978 na francouzském pobřeží (údaje v tis. t.). Zdroj: Holoubek, 1990.

Jedna z největších ropných havárií byla **havárie ropného tankeru Exxon Valdez** dne 24. března 1989 na pobřeží Aljašky. Do moře uniklo více než 40 tis. tun ropy, zahynulo 250 tis. mořských ptáků, 2 800 mořských vyder a řada dalších živočichů, došlo ke znečištění pobřeží a zničení většiny planktonu v oblasti. Likvidace havárie se zúčastnilo více než 11 tisíc lidí.

Patrně největší ropnou havárií byla havárie v roce 2010 (20. dubna), kdy při explozi a požáru na ropné plošině Deepwater Horizon v Mexické zálivu zahynulo 11 lidí. Do moře začala vytékat ropa, únik se podařilo zastavit až po osmdesáti čtyřech dnech. Uvádí se, že do moře unikly odhadem 4 miliony barelů ropy (0,64 mil. m³). Ekologická organizace Greenpeace uvádí, že v důsledku této havárie zahynulo 6 tisíc želv, 26 tisíc delfinů, více než 80 tisíc ptáků, nespočetně ryb a dalších živočichů. Firma British Petroleum (využívající ropnou plošinu) již zaplatila řádově miliardy dolarů za čištění zamořené oblasti, pokuty a odškodnění jednotlivcům i firmám. V případě, že další žaloby na uvedenou firmu budou úspěšné, může firma zaplatit řádově desítky miliard dolarů.

6. Pedosféra a její znečištění

6.1 Pedosféra

Půda vzniká na rozhraní průniku atmosféry, hydrosféry, litosféry a biosféry. Vytváří zvláštní geosféru, která se označuje jako **pedosféra**. **Zemská kůra** (SIAL) je označení pro svrchní vrstvy Země. Sestává z pevninské granitové vrstvy a oceánské bazaltové kůry. Její mocnost je 6 až 70 km, oceánská vrstva je slabší (6 až 8 km), nejsvrchnější část zemské kůry je půda. Pojem „zemská kůra“ není totožný s pojmem „litosféra“. Litosférou se rozumí pevná část zemské kůry (mocnost 70 až 100 km), pod kterou je plastická **astenosféra**. Zemská kůra představuje horní část litosféry. Kulturní rostliny získávají z půdy potřebné živiny i vodu, na těchto rostlinách je potom závislá výživa celého lidstva.

Zemská kůra je tvořena horninami sestávajícími z nerostů. Až na výjimky, obsahuje zemská kůra všechny prvky. Zastoupení prvků v zemské kůře je uvedeno v následující tabulce 6.1.

Tabulka 6.1. Zastoupení jednotlivých prvků v zemské kůře. Uvedeny jsou pouze prvky s obsahem větším než 1% (hmot.). Zdroj: Moldan, 2009.

prvek	%(hmot.)
kyslík	46,6
křemík	28
hliník	8,3
železo	5
vápník	4,7
hořčík	2,4
sodík	2,4
draslík	2,1

Vysoký obsah kyslíku v zemské kůře souvisí s vysokým obsahem oxidů. V granitové vrstvě převládají oxidy křemíku (69%), hliníku (14%) a železa (4%), v bazaltové vrstvě je 48 % SiO₂, 15 % Al₂O₃ a 11 % CaO.

Půdy vznikají ze zvětralin svrchní části zemské kůry, z mrtvých těl různých organismů (živočišných i rostlinných), z produktů jejich metabolismu a z produktů jejich rozkladu. O tom, jaká bude stavba a složení vzniklé půdy, rozhodují **půdotvorní činitelé**. Půdotvorní činitelé buď působí na vznik půd přímo, potom mluvíme o půdotvorných faktorech, nebo nevstupují do procesu tvorby půd přímo, ale ovlivňují půdotvorné procesy. Potom mluvíme o podmínkách půdotvorného procesu.

Půdotvorné faktory jsou:

- matečná hornina,
- klima,
- vliv organismů,
- podzemní voda a
- antropogenní vlivy.

Podmínky půdotvorného procesu jsou:

- georelief (např. relativní a absolutní nadmořská výška) a
- čas.

Platí, že 1 mm půdy vznikne v rozmezí 100 až 400 let, intenzivní zemědělskou činností, lze tuto dobu až desetkrát zkrátit.

6.2 Složení půd

Půda je často definována jako heterogenní směs minerálních (anorganických) a organických látek, která je proměnná s časem. Skládá se ze složky pevné, kapalné a plynné, přičemž pevná složka je anorganická a organická. Organická pevná složka se dále rozlišuje na složku živou a neživou.

Anorganická pevná složka

Pevná anorganická složka půdy vzniká zvětráváním nejsvrchnější části zemské kůry (litosféry). Je tvořena zvětralými částmi původní horniny různých rozměrů (v sestupné velikosti kameny, šterk, písek až prach). Největší část anorganické půdní hmoty tvoří SiO₂ (křemen), který je obzvláště odolný zvětrávání. Rozpadem matečné horniny vznikají tzv. **primární minerály**:

- oxidy,
- křemičitany (např. živce, slídy),
- uhličitany (např. kalcit – CaCO₃, dolomit – CaMg(CO₃)₂),
- fosforečnany (např. fluoroapatit – Ca₅F(PO₄)₃),
- sírany (např. sádrovec CaSO₄ · 2H₂O).

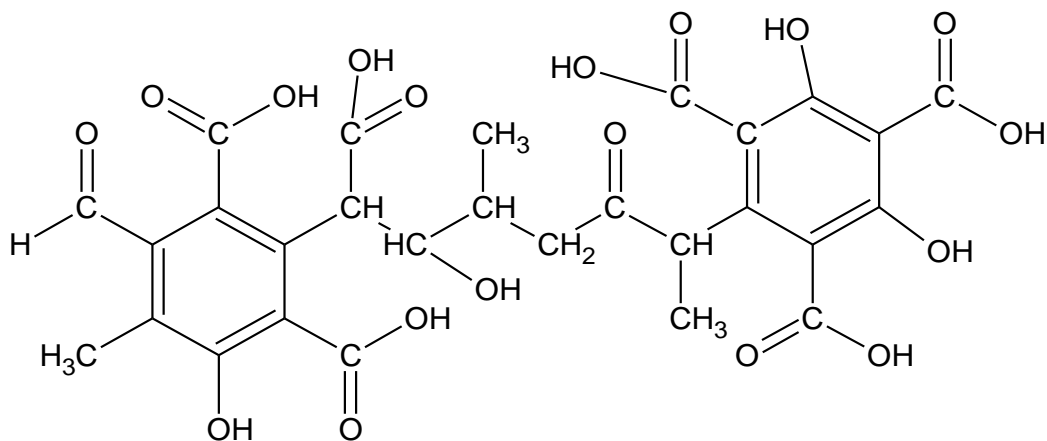
Primární minerály se dále přeměňují na **sekundární minerály**, především na jílové minerály.

Organická pevná složka půdy neživá

Rozhodující význam pro vznik půd mají organické látky, které vytváří humus, který vzniká zejména z těl vyšších rostlin. Zbytky nadzemních částí rostlin vytváří vrstvu tzv. opadanky, zbytky podzemních částí rostlin zůstávají přímo v půdě. Působením zejména živé složky půdy (tzv. edafonu) podléhají uvedené zbytky rozkladným i syntetickým procesům, **humifikaci**. Vzniká tzv. **humus** resp. humusové látky, někdy také označované **jako huminové látky** (např. Veselá a kol., 2005).

Rozpuštěním humusu v roztoku NaOH se humus rozdělí na část nerozpustnou označovanou jako **humin** a části, které se v roztoku rozpustí. Po okyselení alkalického roztoku dojde k vysrážení **huminových kyselin** (ve vodě nerozpustných), v roztoku zůstávají rozpuštěné **fulvokyseliny** (rozpustné ve vodě). Huminové látky nelze chápat jako chemická individua, ale jako komplexní aromatické makromolekuly, proměnného složení, ve kterých spojení mezi aromatickými jádry zajišťují aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické sloučeniny a obsahují volné i vázané fenolické skupiny. Hypotetický zjednodušený vzorec fulvokyseliny je uveden na obr. 6.1.

Huminové látky jsou nejvíce zastoupeny v rašelině (80 % a více), v hnědém uhlí a lignitu je obsah až desítky procent, v běžných zeminách jednotky procent, v jílech a píscích pouze stopová množství. Mezi huminové látky se také uvádí **humáty** a to buď nerozpustné ve vodě (např. Ca-humát) nebo humáty vytvářející koloidní roztoky (např. Na-humát), **huminy** (komplexy huminových látek s jílovými minerály) a **hymatomelanové kyseliny** (deriváty huminových kyselin).



Obr. 6.1. Hypotetický vzorec fulvokyseliny. Zdroj: Manahan, 1991.

Organická složka půdy živá

Živou organickou složku půdy označujeme jako **edafon**, který zahrnuje bakterie, aktinomycety, houby, fytoedafon a zoedafon.

Bakterie se v půdě vyskytují zejména ve rhizosféře (kořenovém systému) a zabezpečují dlouhou řadu mikrobiálních procesů, z nichž nejdůležitější byly probrány v části 3.3.2.

Aktinomycety (řád mikroorganismů tvořících pravděpodobně přechod mezi pravými bakteriemi a vláknitými houbami) tvoří rozsáhlá mycelia (podhoubí) a žijí na rozkládajících se zbytcích rostlin. Podílí se na rozkladu humusových látek.

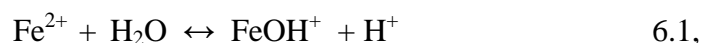
Houby často vytváří symbiotické vztahy s vyššími rostlinami a mají význam pro výživu řady rostlin.

Fytoedafon představují řasy, sinice a lišejníky. Některé druhy sinic jsou schopné vázat plynný dusík (viz fixace dusíku, část 2.4 a část 3.3.2), lišejníky připravují podklad pro vznik cévnatých rostlin.

Zoedafon se dělí na mikro, mezo a makrofaunu. Mikrofauna začíná prvoky, makrofaunu představují nejnámější žížaly, patří sem i plži.

Půdní voda

Půdní voda představuje souhrn veškeré vody v půdě a to v pevném, kapalném a plynném skupenství. Hlavním činitelem pro fyzikální, chemické, biochemické i biologické pochody je kapalná voda. Mezi půdní vodu patří i voda obsažená v pórech resp. mikropórech pevných částic. Půdní voda obsahuje rozpuštěné minerály, z kationtů zejména ionty H^+ (koncentrace závisí na pH půdy), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , v menší míře i ionty Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} (koncentrace závisí na pH půdy), z aniontů ionty HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- , méně i ionty SO_4^{2-} , Cl^- , F^- . Ionty se mohou vyskytovat v hydrolyzované formě, např.



některé kationty mohou být komplexní, např. $[AlF]^{2+}$, ligandem může být i huminová substance.

Půdní voda má rozhodující význam pro vegetaci a edafon, výrazně ovlivňuje vznik a vývoj půd (pedogenezi). Ovlivňuje chemické a fyzikální zvětrávání, humifikaci i přemísťování látek (voda je médium umožňující transport živin).

Půdní vzduch

Stejně jako půdní voda je i **půdní vzduch** stálou součástí půdy. Vypĺňuje všechny prostory v půdě, které nejsou zaplněny půdní vodou. Půdní vzduch umožňuje dýchání rostlinných kořenů a zooedafonu a umožňuje vývoj půdy.

Půdní vzduch má složení mírně odlišné od složení atmosférického vzduchu. Ve srovnání s atmosférickým vzduchem obsahuje méně kyslíku a více oxidu uhličitého, jak je uvedeno v následující tabulce 6.2.

Tabulka 6.2. Porovnání složení atmosférického a půdního vzduchu. Zdroj: Smolíková, 1982.

	O ₂ (% obj.)	CO ₂ (% obj.)	N ₂ (% obj.)
Atmosférický vzduch	20,95	0,03	79,0
Půdní vzduch	<20,6	<0,2	79,0

Uvedený rozdíl koncentrací vyvolává trvalou výměnu mezi atmosférou a pedosférou, a to zejména difuzí. Tuto výměnu označujeme jako **půdní dýchání**.

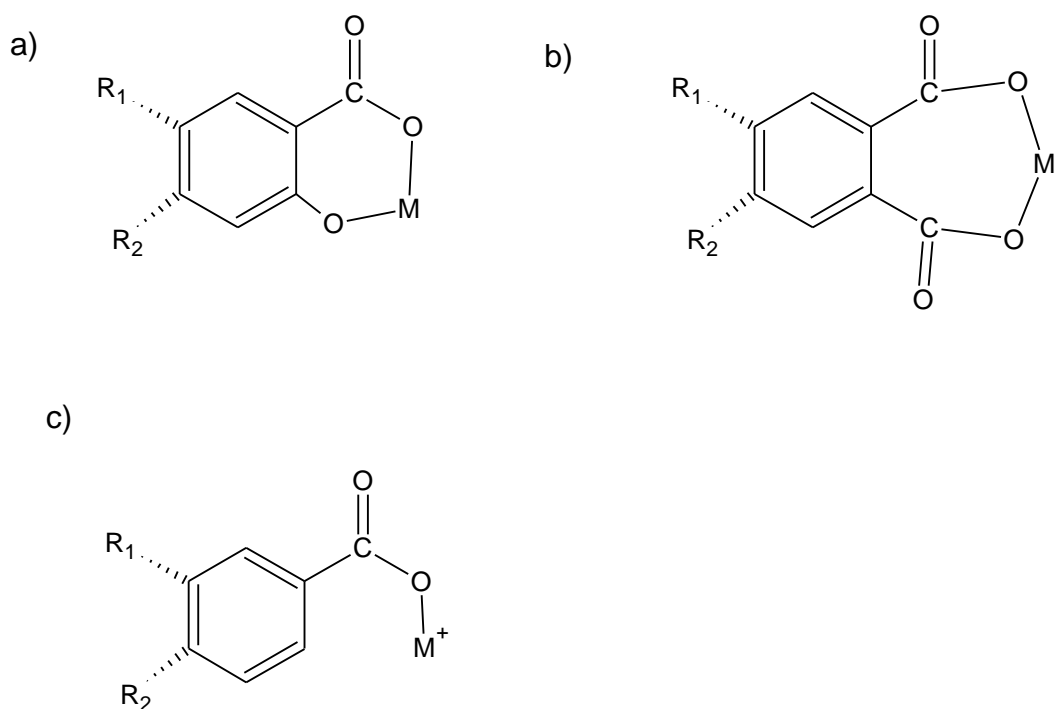
6.3 Sorpční schopnost půdy

Sorpční schopnost půdy představuje schopnost vázat ionty nebo molekuly různých látek z půdní vody. Sorpci nejčastěji rozlišujeme na sorpci fyzikálně-chemickou, chemickou a biologickou. **Fyzikálně chemická sorpce** představuje výměnu iontu vázaného na částici půdy jiným iontem přítomným v půdním roztoku, kdy do půdní vody přechází původně vázaný ion. **Chemickou sorpci** se rozumí vázání iontů za vzniku nerozpustné sloučeniny, resp. lépe řečeno za vzniku málo rozpustné sloučeniny. Vznik takové sloučeniny určuje součin rozpustnosti. **Biologická sorpce** je důsledkem životní činnosti edafonu a vegetace. Ionty nebo molekuly jsou spotřebovány a stávají se součástí živého organismu. K biologické sorpci patří i fytoremediace popisovaná v části 3.3.1, i když fytoremediace je chápána spíše jako proces pro záměrné odstraňování polutantů. Biosorpce byla rovněž zmíněna v části 3..

Největší význam má pro půdu sorpce fyzikálně-chemická. Označíme-li vázaný kation M, jsou některé možné způsoby vazby na huminových látkách uvedeny na následujícím obrázku 6.2.

Ukazatelem úrodnosti půd je **kationtová výměnná kapacita půd (KVK)**, označovaná někdy tradičně T, v angličtině se používá zkratka CEC (cation exchange capacity). Jedná se o celkovou (možnou) výměnnou sorpční kapacitu kationtů, tedy maximální možné množství kationtů, které může být vázáno jednotkou hmotnosti suché půdy. Jedná se tedy o hodnotu „vynucenou“, experimentálně stanovenou za optimálních experimentálních podmínek. Jednotkou je látkové množství pozitivního náboje vztažené na jednotku hmotnosti suché půdy. Lze ji chápat jako látkové množství kationtů s oxidačním číslem I, které je půda schopna vázat při pH 7. Pokud se jedná o KVK při jiné hodnotě pH, je hodnota pH uvedena jako pravý dolní index u zkratky KVK. Hodnota KVK silně závisí na obsahu huminových látek v půdě. Struktura huminových látek se vyznačuje vysokou četností karboxylových funkčních skupin (-COOH) nebo fenolických skupin (funkční skupina -OH na benzenovém jádru), které zejména umožňují výměnu kationtů. Proto rašelina, která se vyznačuje vysokým obsahem huminových látek, může vykazovat ukazatel KVK až 4 mol · kg⁻¹. Pro běžnou půdu má ukazatel KVK hodnotu 0,1 až 0,3 mol · kg⁻¹. Není ovšem pravdou, že ukazatel KVK je mírou obsahu organické složky v půdě. Výměna kationtů je možná i s čistě minerálními

(anorganickými) složkami půdy. Tabulka 6.3 uvádí hodnoty ukazatele KVK pro některé složky půdy.



Obr. 6.2. Některé z možných způsobů vazby kationtu (označeného M) na huminových látkách. a) kation M^{2+} je vázán na sousedící karboxylové a fenolické skupině b) kation M^{2+} je vázán na dvou sousedících karboxylových skupinách, c) kation M^{2+} je vázán na samotné karboxylové skupině.

Tabulka 6.3. Hodnoty ukazatele KVK pro některé složky půdy. Zdroj: Harrison, 1999.

látka	KVK (mol.kg^{-1})
Kalcit	0
Kaolinit	0,03 – 0,15
Montmorillonit	0,2 – 0,5
Čerstvě připravený $\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,1 – 0,25
Huminové kyseliny z půdy	1,7 – 5,9

Kalcit je CaCO_3 krystalizující v šesterečné soustavě, kaolinit je jílový minerál o složení $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$, montmorillonit je jílový materiál o složení $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$.

Sorpční schopnost půdy má zásadní význam pro šíření polutantů v pedosféře. Polutanty se v pedosféře pohybují z místa kontaminace, až např. do místa, kde kontaminují podzemní vody. Přitom se více či méně vážou (sorbuji) na půdní částice, a jsou tak při pohybu zdržovány (brzděny). Čím je vazba mezi polutantem a půdními částicemi pevnější, a čím je počet vazebných míst větší, tím delší dobu trvá cesta polutantu do místa kontaminace podzemní vody. Je-li doba dostatečně dlouhá, může mezitím dojít k degradaci polutantu.

6.4 Pufrační schopnost půd

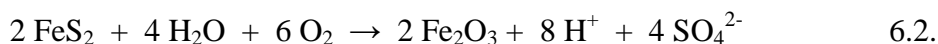
Jako pufrů označujeme roztoky, které udržují pH roztoku na téměř stejné hodnotě i tehdy, když k nim přidáváme kyselinu nebo zásadu. Každý pufr má určitou kapacitu, což znamená, že „drží“ hodnotu pH jen do určité hranice přidávaného množství kyseliny nebo zásady. Je-li překročena kapacita pufru, pH se výrazně změní. Kromě termínu pufr se používá i termín tlumivý roztok nebo ústojný roztok, mluvíme o pufračních nebo tlumivých schopnostech.

I půdy vykazují pufrační schopnost, což znamená, že při přidávání kyselin nebo zásad udržují v určitém rozsahu přidávaného množství přibližně stejnou hodnotu pH. Pufrační schopnost půd lze experimentálně zjistit změřením titrační křivky, tj. změřením závislosti pH na množství přidané kyseliny (nebo zásady). Půda vykazuje největší pufrační schopnost při takových hodnotách pH, kde je křivka závislosti pH na množství přidané kyseliny (nebo zásady) nejméně strmá. Předpokládá se, že pufrační systémy v půdách jsou založeny např. na huminových kyselinách, pufračních systémech karbonátových (uhličitanových), křemičitanových a dalších.

6.5 Půdní reakce – půdy kyselé a alkalické

Kyselé půdy vykazují nižší hodnoty pH než 7, půdy alkalické mají pH vyšší než 7. Hodnoty pH v půdách se obvykle pohybují od 4 do 8,5, se zahrnutím i extrémních případů od 2 až 10,5. Půdy v humidních oblastech (zjednodušeně vlhkých) mají pH mezi hodnotami 5 až 7, v aridních oblastech (suchých) mezi 7 až 9. Převládají půdy kyselé. Z hlediska mikrobiálních pochodů, resp. z hlediska tolerance bakterií k vyšším či nižším hodnotám pH, by se hodnota pH v půdě měla pohybovat v rozmezí od 6 do 8.

Kyselost půd je dána přírodními podmínkami a antropogenními vlivy. Mezi přírodní podmínky patří zejména chemické složení půd, které může vést k postupnému poklesu pH. Půdy často obsahují disulfid železa (pyrit), který snadno zvětrává a oxiduje se atmosférickým kyslíkem podle rovnice



Oxidace zvyšuje koncentraci iontů H^+ v půdě, pH půdy se tím snižuje. Mezi antropogenní vlivy patří zejména kyselá dešť (viz část 4.3.4), které ve velkém měřítku zvyšují kyselost půd. Rozdělení půd podle kyselosti nebo zásaditosti je uvedeno v tabulce 6.4.

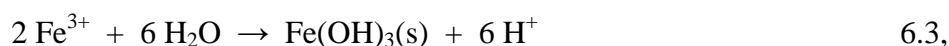
Tabulka 6.4. Rozdělení půd podle hodnot pH. Část 1 pro kyselou oblast. Zdroj: Strahler a Strahler, 2003.

pH	4,0 až 5,0	až 5,5	až 6,0	až 6,5	až 6,7	až 7,0
kyselost	velmi silně kyselá	silně kyselá	středně kyselá	slabě kyselá		neutrální
vápnění	potřebné			většinou není nutné	neprovádí se	
výskyt	zřídka	často	velmi často v humidním klimatu	běžně v oblastech se subhumidním a aridním klimatem		

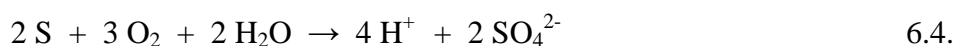
Tabulka 6.4. Část 2 pro alkalickou oblast.

pH	7,0 až 8,0	až 9,0	až 10,0	až 11,00
kyselost	slabě zásaditá	zásaditá	silně zásaditá	nadměrně zásaditá
vápnění	neprovádí se			
výskyt	běžné v oblastech se subhumidním a aridním klimatem		omezené oblasti v pouštích	

Úprava pH kyselé půdy se provádí vápněním (přidáváním mletého vápence – CaCO₃). V suchých oblastech se půda stává alkalickou následkem přítomnosti alkalických solí (např. Na₂CO₃). pH alkalické půdy se upravuje např. síranem železitým nebo sírou. Kation železitý hydrolyzuje podle následující rovnice



kdy uvolněný kation H⁺ neutralizuje přebytečnou alkalitu, stejně jako v případě oxidace síry



6.6 Živiny v půdě

Liebigova minerální teorie (Justus von Liebig) říká, že růst rostlin je limitován tím prvkem, kterého je z hlediska rostlin největší nedostatek.

Prvky z hlediska výživy rostlin dělíme na **makroživiny (makroelementy)**, kam obvykle řadíme dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík a síru, a na **mikroživiny (mikroelementy)**, kam obvykle řadíme železo, mangan, zinek, měď, bór a molybden. Potřeba mikroživin z hlediska rostlin je řádově menší než potřeba makroživin, činí několik gramů na hektar. Pro obsah mikroživin v půdě je charakteristické úzké optimální rozmezí. Při příliš nízkém obsahu je výživa rostlin nedostatečná, při vyšším obsahu dochází k poškození rostlin.

6.6.1 Makroživiny

Dusík

Obsah celkového dusíku v půdě je velmi rozdílný a pohybuje se nejčastěji mezi 0,05 až 0,5 %. Převážná většina dusíku v půdě představuje **dusík v organické formě** (98 až 99 %), **minerální dusík** představuje 1 až 2 % z celkového obsahu dusíku. Minerální (anorganická) forma dusíku v půdě jsou **anionty dusitanové a dusičnanové** (často se používá nesprávné označení forma nitritová a nitrátová), a **dusík amoniakální**, který se nachází ve formě **kationtu amonného** nebo **amoniaku**. Dusík organický je tvořen dusíkem nehydrolyzovatelným (zejména huminovými látkami) a hydrolyzovatelným (aminokyseliny, bílkoviny, aminocukry a další látky). Přeměna forem dusíku v půdě je součástí biogeochemického cyklu dusíku, který byl popsán v části 2.4. Rostliny odebírají dusík zejména ve formě dusíku dusičnanového, v menší míře ve formě amoniakálního dusíku.

Fosfor

Obsah celkového fosforu v půdě se pohybuje v rozmezí 0,03 až 0,13 %. Fosfor se vyskytuje v pedosféře zejména v anorganické formě a to výhradně ve svém nejvyšším oxidačním stupni a to ve formě ortofosforečnanů resp. tetraoxofosforečnanů. Rostliny odebírají fosfor ve formě **tetraoxofosforečnanů**. Převážná část těchto fosforečnanů je téměř

nerozpustná, a tudíž je fosfor v nich obsažený pro rostliny málo dostupný. Podíl vodorozpustných tetraoxofosforečnanů je velmi malý a představuje hodnotu 0,8 až 8 mg P na 1 kg suché půdy. V půdním roztoku jsou pro rostliny dostupné buď anionty hydrogenfosforečnanové (2-), nebo dihydrogefosforečnanové (1-). Pod hodnotou pH 7,15 převládají anionty H_2PO_4^- . Anionty PO_4^{3-} převládají až při hodnotách pH vyšších než 12,3.

Draslík

Celkový obsah draslíku v půdě je podstatně vyšší než obsah dusíku nebo fosforu, V podmínkách ČR kolísá celkový obsah draslíku v ornici mezi 0,04 až 2,6 % K. Nejbohatší na draslík jsou jílovité půdy. Rostliny odebírají draslík z půdní vody ve formě kationtu K^+ . V půdě se vyskytuje v řadě sloučenin a dělí se podle dostupnosti pro rostliny a druhu vazby v těchto sloučeninách do tří skupin:

1. **Nevýměnný draslík.** Do této skupiny patří ty sloučeniny, z nichž draslík nelze vytěsnit roztoky neutrálních solí. Patří sem:
 - **Draslík pevně vázaný** v krystalické mřížce silikátových minerálů (např. živce, slídy), který nepřechází rozpouštěním do půdní vody ve formě kationtu K^+ .
 - **Organicky vázaný draslík.** Jedná se o procentuálně velmi malé množství draslíku biologicky vázaného v mikroorganismech nebo odumřelých zbytcích rostlin. Pro rostliny se stává dostupným teprve mineralizací na ionty K^+ .
 - **Fixovaný draslík.** Fixací se rozumí „zabudování“ resp. „včlenění“ iontu K^+ (vzniklého mineralizací organicky vázaného draslíku, postupným zvětráváním minerálů obsahujících draslík nebo hnojením draselnými hnojivy) do krystalické mřížky
2. **Výměnný draslík.** Jedná se ionty K^+ , které jsou vázány fyzikálně chemickou sorpcí na povrchu půdních koloidních částic, odkud mohou být vytěsněny (vyměněny) roztoky neutrálních solí.
3. **Draslík vodorozpustný.** Jedná se o draslík ve sloučeninách dobře rozpustných ve vodě (např. KNO_3).

Vápník

Celkový obsah vápníku v půdě se vyznačuje velkými rozdíly a pohybuje se mezi 0,15 až 6 %. Rostliny odebírají vápník z půdní vody ve formě kationtu Ca^{2+} . Podobně jako u draslíku rozlišujeme i u vápníku tři formy:

1. **Vápník nevýměnný** tj. vápník pevně vázaný v krystalické mřížce např. aluminosilikátů. Takto vázaný vápník se uvolňuje jen velmi pomalu zvětráváním a má proto malý význam pro výživu rostlin. Do skupiny nevýměnného vápníku patří jen velmi málo rozpustné sloučeniny jako je CaCO_3 nebo $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ a vápník vázaný biologicky v tělech rostlin.
2. **Výměnný vápník** je vázán fyzikálně chemickými vazbami na povrchu koloidních částic v půdě.
3. **Vodorozpustný vápník** tvoří malý podíl vápníku v půdě. Jedná se např. o $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Hořčík

Hořčík je v půdě obsažen ve velmi rozdílných koncentracích. Průměrný obsah činí 0,4 až 0,6 %. Rostliny odebírají hořčík z půdní vody ve formě kationtu Mg^{2+} . Podobně jako u draslíku rozlišujeme i u hořčíku tři formy:

1. **Hořčík nevýměnný** tj. hořčík pevně vázaný v krystalické mřížce např. aluminosilikátů. Do skupiny nevýměnného hořčíku se počítají i velmi málo rozpustné sloučeniny jako je MgCO_3 nebo $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ a hořčík vázaný v organických látkách v půdě.
2. **Výměnný hořčík** představuje nejvýznamnější část hořčíku přijímaného rostlinami, Z celkového množství sorbovaných iontů představuje hořčík totiž až 15 %.
3. **Vodorozpustný hořčík** pochází z různých solí (chlorid, dusičnan, síran, hydrogenuhličitan a další).

Síra

Obsah síry v půdě se pohybuje v rozmezí od 0,01 do 2 %. Síra se v půdě vyskytuje ve formě anorganické i organické. V **anorganické formě** se vyskytuje v anaerobních podmínkách ve formě sulfidů (FeS_2 – pyrit, FeS – markazit, CuFeS_2 – chalkopyrit a dalších), v aerobních podmínkách ve formě síranů (zejména sádrovec – $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Přítomnost sulfidů v půdě je příčinou přirozené kyselosti půd (viz rovnice 6.2). Velký podíl síry v půdě je vázán v organické formě, v některých případech dosahuje podíl organicky vázané síry až 75 % z celkového množství síry v půdě. **Organicky vázaná síra** se mikrobiálně přeměňuje zejména na sirovodík, případně i na jiné produkty. (viz část 1.4 a 2.5).

6.6.2 Mikroživiny

Železo

Celkový obsah železa v půdách je relativně vysoký. Vyskytuje se zejména v pevně vázané **nevýměnné formě** (součást krystalové mřížky minerálů), jako jsou např. oxidy nebo silikáty. V půdě zvětrávají působením vzdušného kyslíku i železitých bakterií. **Výměnné železo** je obsaženo v sorpčních komplexech (např. s huminovými látkami), vazba je však dosti pevná. **Vodorozpustné železo** je v půdním roztoku zastoupeno málo. Fe^{3+} se při hodnotách pH vyšších než 3 sráží ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Mangan

Celkový obsah Mn v půdách se pohybuje v rozmezí hodnot 0,01 až 0,29 %. Rostliny přijímají mangan ve formě Mn^{2+} a to buď jako **mangan vodorozpustný** nebo **mangan výměnný**. Kationty Mn^{3+} nebo Mn^{4+} musí být nejprve zredukovány na Mn^{2+} . Vodorozpustný mangan představují zejména soli Mn^{2+} (chloridy, sírany, dusičnany), **Nevýměnný mangan** představují minerály manganu např. ve formě oxidů a hydrátů oxidů. S nedostatkem manganu se setkáváme v půdách, kde je mangan pevně vázán na organickou hmotu.

Zinek

Obsah zinku v půdách je velmi rozdílný, v ornících dosahuje hodnot 10 až 300 ppm. Převážně se vyskytuje ve formě anorganické. V **nevýměnné formě** je vázán v mřížce různých minerálů (např. amfibol), případně ve velmi málo rozpustných sloučeninách jako Zn_2SiO_4 nebo $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. **Výměnný zinek** je obsažen v půdě pouze v rozmezí 0,2 až 2,0 ppm. Vodorozpustný podíl činí z tohoto množství 1 až 10 %. Výměnný zinek je závislý na obsahu koloidních částic, ale také na hodnotách pH. Zinek je na sorpčních komplexech vázán jako Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$ nebo ZnCl^+ . Ne vždy jsou takto vázané ionty výměnné.

Měď

Celkový obsah mědi v půdách je v rozmezí 1 až 180 ppm. **Nevýměnná měď** je měď nepřístupná pro rostliny a jedná se o měď zabudovanou v minerálech (např. chalkopyrit-

CuFeS₂), měď, která je součástí téměř nerozpustných solí (např. Cu₃(PO₄)₂) a měď vázaná v organických sloučeninách. **Výměnná měď** představuje pouhé 1 % z celkového obsahu mědi. Kation Cu²⁺ je vázán nejen organickými, ale i anorganickými koloidy. Vodorozpustné jsou hydratované chloridy, sírany a dusičnany.

Bór

Obsah bóru v půdě velmi kolísá. Rostlinami přijatelný bór představují **rozpustné boritany** a bór výměnný. **Výměnný bór** představují anionty tetrahydroboritanové [B(OH)₄]⁻, které se adsorbují na oxidy a jílové minerály zvláště při pH nad hodnotou 7. Proto dostupnost bóru klesá s rostoucími hodnotami pH. Hodnocení půd z hlediska množství bóru vypadá takto:

0,4 ppm	nedostatek bóru
0,6 ppm	hranice nedostatku bóru
0,8 ppm	vyhovující obsah
1,0 ppm	dostatečná zásoba

Molybden

V půdě je přítomen téměř výhradně jako **anion molybdenanový** MoO₄²⁻. V průměru je obsah molybdenu v půdách 3 ppm. Pro rostliny je molybden přístupný zejména ve vodorozpustné formě, zatímco **výměnný molybden** představují anionty molybdenanové vázané na povrchu půdních koloidů. **Nevýměnný molybden** je obsažen v nerostech (např. molybdenit), v hydratovaných oxidech molybdenu a v půdní organické hmotě.

6.7 Znečištění půdy

Popis zdrojů kontaminantů půd, stejně jako výčet všech škodlivin, které kontaminují pedosféru, je velice obsáhlý. Dále je proto uveden co nejobecnější výčet možností znečištění půdy, které zahrnují:

Atmosférický spad - zdroje:

- Spalování fosilních paliv (oxidy dusíku a síry a anionty síranové a dusičnanové, těžké kovy, kyselá dešť, síranové a dusičnanové aerosoly, PAU).
- Exhalace z mobilních zdrojů (oxidy dusíku a síry, anionty síranové a dusičnanové, kyselá dešť, síranové a dusičnanové aerosoly, PAU, v minulosti Pb).
- Tavicí operace s kovy (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn).
- Kovo zpracující průmysl včetně sléváren (Cd, Cu, Pb, Zn).
- Chemický průmysl (organické polutanty, Hg).
- Likvidace odpadů spalováním (Cd, PCDD, PCDF).
- Radionuklidy (jaderné havárie, jaderné zkoušky).
- Velké požáry (PAU, Pb, Cr, z barev PCDD, PCDF)

Chemické látky ze zemědělství – zdroje:

- Pesticidy (chlorované uhlovodíky, atd., dříve DDT)
- Hnojiva (např. Cd ve formě nečistot).

Zpracování odpadů (úmyslný i neúmyslný vstup do půdy) – zdroje:

- Statková hnojiva (As, Cu a Zn ve statkových hnojivech z drůbežáren a z chovu prasat).
- Splaškové kaly (těžké kovy, organické polutanty, PAU, patogenní látky).

- Komposty z domácích odpadů (kovy, organické látky).
- Důlní odpady (těžba uhlí – sírany, těžba kovových rud – As, Cd, atd.)
- Prosakování zavážek (kovy, PCB atd.).
- Popel ze spalování fosilních paliv, spaloven a požárů (PAU, PCDD, kovy atd.).

Vedlejší hromadění odpadů – zdroje:

- Koroze kovů ve styku s půdou (např. Zn, Cu a Pb ze střešní krytiny a kovošrotu).
- Ochrana dřeva (PAU, As, Cr, Cu atd.).
- Úniky z podzemních zásobníků (benzin, nafta, chlorovaná rozpouštědla).
- Války a vojenská cvičení (uhlovodíky, PAU z požárů, výbušniny a jejich degradační produkty, kovy z munice a automobilů).
- Sporty a volnočasové aktivity (Pb, Sb a As ze střeliva, Pb, Cd, Ni a Hg z vyhozených baterií, uhlovodíky z rozlitého benzínu a mazacích olejů).

Opuštěná průmyslová místa, rozsáhlá škála kontaminantů z výrob, zpracování odpadů a ze stavebních demolic – např:

- Plynárny (fenoly, asphalt, PAU, kyanidy, As).
- Elektrický průmysl (Cu, Pb, Zn, PCB, rozpouštědla).
- Koželužny (Cr).
- Sklady šrotu (kovy, PCB, uhlovodíky).

7. Škodlivé látky v potravinách

V potravinách se velice často mohou vyskytovat látky, které působí negativně na zdraví člověka. Způsob jakým se škodlivé látky do potravin dostávají, jsou např.

- v zemědělské výrobě,
- při skladování, dopravě i prodeji,
- při technologickém nebo kulinárním zpracování,
- případně i v důsledku znečištění životního prostředí.

V zemědělské výrobě se do potravin mohou dostat např. pesticidy, toxické kovy (zejména Cd při hnojení), jiné škodliviny se do potravin mohou dostat dálkovým transportem (např. POPs, PAU), potraviny mohou být napadeny i mikroorganismy. V takových případech mluvíme o **kontaminantech** resp. o **potravinových kontaminantech**. Rozlišujeme často kontaminanty **primární (exogenní)** a **sekundární (endogenní)**. Primární kontaminanty pocházejí z vnějších zdrojů, sekundární vznikají v potravině vlivem různých fyzikálních nebo chemických procesů.

Je však třeba rozlišovat potravinové kontaminanty a látky, které jsou do potravin přidávány úmyslně. V tomto případě se jedná o **aditivní látky** resp. **aditiva**. V některých případech je používání aditiv ze zdravotního hlediska problematické, jejich působení však může být negativní zejména při nedodržení legislativních předpisů.

7.1 Aditivní látky

Přítomnost aditivních látek v potravinách musí být uvedena na jejich obalech, a to podle jejich množství (v pořadí podle klesajícího množství), s názvem nebo číslem (s kódem E systému Evropské unie – tzv. „éčka“), v některých případech s uvedením údajů o možnosti negativního vlivu na zdraví člověka.

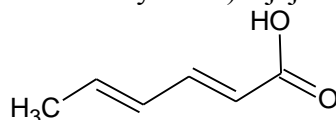
Nejčastěji se rozeznává šest hlavních skupin aditiv podle účelu používání:

- látky prodlužující trvanlivost,
- látky upravující aróma,
- látky upravující barvu,
- látky upravující texturu,
- látky zvyšující biologickou hodnotu a
- další aditivní látky.

7.1.1 Látky prodlužující trvanlivost

Tyto látky se dělí na **antimikrobiální látky** (tedy **konzervační prostředky resp konzervanty**) používané jako ochrana proti mikroorganismům, a **antioxidanty**, které ochraňují potraviny před oxidací.

Mezi nejznámější konzervanty patří **kyselina benzoová** včetně jejích solí (benzoátů) a **kyselina sorbová** (E,E)-2,4-hexadienová kyselina) a její soli (sorbáty).



kyselina sorbová

Ze solí kyseliny benzoové jsou v ČR povolené jako konzervanty natriumbenzoát, kaliumbenzoát, kalciumbenzoát a řada organických derivátů kyseliny benzoové resp. jejích

solí. Ze solí kyseliny sorbové jsou povoleny v ČR kaliumsorbát a kalciumsorbát. Kyselina benzoová a její soli jsou používány zejména jako antimykotický prostředek v množství 500 – 1000 mg · kg⁻¹, kyselina sorbová je používána jako inhibitor řady plísní, kvasinek a některých bakterií. Aktivní formou je u obou kyselin nedisociovaná forma. Jak kyselina benzoová, tak benzoly nejsou příliš toxické, množství 5 až 10 g podávané denně několik dní po sobě nemá nežádoucí vliv na lidský organismus, sorbová kyselina (včetně sorbátů) se považuje za jeden z nejméně toxických konzervantů.

Z anorganických látek se jako konzervanty používají zejména **oxid siřičitý** (také siřičitany) a **dusitany**.

Oxid siřičitý a siřičitany mají i antioxidační vlastnosti. Ve vodných roztocích oxidu siřičitého vzniká roztok až o koncentraci 9,5 % (při 20 °C), vzniká kyselina siřičitá, ta disociuje do prvního a druhého stupně podle pH vodného roztoku. Účinnou formou je nedisociovaná forma kyseliny siřičité, proto jsou oxid siřičitý a siřičitany účinné v kyselých potravinách (pH < 4). Toxické účinky oxidu siřičitého jsou proměnlivé. Někteří jedinci tolerují až množství 50 mg · kg⁻¹, u citlivých jedinců tato koncentrace vyvolává bolesti hlavy, zvedání žaludku a průjmy.

Dusitany mají kromě stabilizace barvy masa také antimikrobiální účinky, zejména při současném použití chloridu sodného (kuchyňské soli). Letální dávka pro dusitany činí pro člověka 32 mg · kg⁻¹, toxicita dusitanů byla zmíněna v části 1.5.

Antioxidanty jsou látky, které prodlužují trvanlivost potravin tím, že je chrání před znehodnocením oxidací, která se projevuje jako žluknutí tuků v potravinách nebo složek potravy, které jsou oxidovatelné. Antioxidanty se mohou rozlišovat na syntetické a přírodní, mezi přírodní antioxidanty patří řada bylin a koření (tymián, šalvěj apod.) používaných již po staletí.

7.1.2 Látky upravující aróma

Nejrozsáhlejší skupinou aditivních látek jsou látky používané k aromatizaci potravin. Hlavní skupiny jsou:

- vonné a chuťové látky,
- náhradní sladidla,
- acidulanty a regulátory kyselosti,
- látky hořké a povzbuzující,
- intenzifikátory aróma.

Příkladem **vonné a chuťové látky** může být máta kadeřavá (*Mentha crispa*), která vyvolává vjem chuťové a vonné látky. Do potravin se přidává buď jako část rostliny nebo se přidává produkt získaný vhodnými postupy z přírodního materiálu.

Mezi **náhradní sladidla** se nepovažují sacharidy, běžně se vyskytující v potravinách (glukosa, fruktosa, sacharosa, laktosa), a včelí med. Ta patří mezi potraviny. Náhradní sladidla povolená v ČR jsou uvedena v tabulce 7.1.

Tabulka 7.1. Seznam náhradních sladidel povolených v ČR

Označení	název
E420	sorbitol
E421	mannitol
E950	acesulfam
E951	aspartam
E953	isomalt

E954	sacharin
E957	thaumatin
E959	neohesperidindihydrochalkon
E965	maltitol
E966	laktitol
E967	xylitol

Nadměrná konzumace náhradních sladidel může působit projímavě. Většina náhradních sladidel má stanovenou množství, v jakém mohou být do potravin přidávány.

Acidulanty a regulátory kyselosti jsou organické i anorganické kyseliny, které jsou totožné s kyselinami, které se v potravinách přirozeně vyskytují. Přidávají se pro zvýraznění jejich kyselé chuti a další příznivé vlastnosti (např. kyselina citronová ve výrobcích z ovoce stabilizuje barvu, kyselina octová nebo propionová mají antimikrobiální účinky).

Mezi **látky hořké a povzbuzující** patří zejména alkaloidy kofein a chinin, mezi intenzifikátory aróma patří zejména glutamová kyselina. Proti používání kyseliny glutamové byly v minulosti výhrady. V současnosti je množství přidávání kyseliny do potravin v některých zemích legislativně omezováno, v některých (např. v Japonsku) nikoliv.

7.1.3 Látky upravující barvu

Tyto látky se rozlišují na

- přírodní barviva,
- syntetická barviva totožná s přírodními barvivy,
- syntetická barviva

Rozlišují se i podle chemické struktury přidávaných barviv (např. azobarviva, antrachinonová barviva či nitrobarviva). Ve zvláštních případech (povrchová úprava cukrovinek) se používají i anorganické pigmenty – uhličitan vápenatý a oxid titaničitý (bílé pigmenty), oxidy a hydroxidy železa (červené, žluté a černé pigmenty) apod. Pokud jsou dodržovány legislativní předpisy, jsou barviva v potravinách zdravotně neškodná.

V některých případech je zabarvení potravin nežádoucí, v těchto případech se do potravin přidávají **bělidla**. Bělidla působí buď redukčně, nebo oxidačně. Redukčními bělidly jsou siřičitany a oxid siřičitý, které se rovněž používají jako konzervační prostředky (viz. část 7.1.1). Z oxidačních činidel se používají sloučeniny s aktivním kyslíkem nebo sloučeniny s aktivním chlorem. Častým prostředkem pro bělení mouky (k odbarvování karotenoidních barviv) je dlouhodobě používaný bromičnan draselný (KBrO_3), který se redukcí přeměňuje na bromid. Problémem je jeho toxicita a karcinogenita, proto nebyl v řadě zemí povolen, včetně zemí EU. V latinskoamerických a východoasijských zemích je však běžně užíván. Místo bromičnanu se používají jiné sloučeniny jako jodičnan draselný nebo vápenatý, peroxidisíran amonný a jiné látky. Ze sloučenin s aktivním chlorem se pro bělení mouky a současně jako prostředek pro zlepšení pekařských vlastností používá plynný chlor, oxid chloričitý a chlornan sodný nebo vápenatý. Používání těchto sloučenin je však problematické, protože reakcí složek potravin s aktivním chlorem vzniká řada zdravotně závadných produktů.

7.1.4 Látky upravující texturu

Látky upravující texturu případně i jiné fyzikální vlastnosti potravin mají dvě význačné skupiny:

- zahušťovadla a želírující prostředky,
- emulgátory.

Jedná se o látky, které co do množství patří mezi hlavní aditiva. **Zahušťovadla** jsou látky zvyšující viskozitu, **želírující látky** vytvářejí gely. Tyto aditiva jsou zejména přírodní polysacharidy jako škroby, celulosy, karagenany, mořské řasy (agar) a také modifikované polysacharidy (modifikované škroby, celulosy). Některé z nich patří mezi potraviny, např. škrob.

Emulgátory jsou látky umožňující vznik emulzí, zejména emulzí tuků.

7.1.5 Látky zvyšující biologickou hodnotu

Tato skupina aditiv představuje **vitaminy, minerální soli, aminokyseliny**, některé **mastné kyseliny, vlákninu** a další látky. Potraviny, u kterých je v ČR povoleno obohacování v ČR potravními doplňky jsou uvedeny v tabulce 7.2, v následující tabulce 7.3 jsou uvedeny povolené potravní doplňky.

Tabulka 7.2 Potraviny povolené v ČR k obohacování potravinovými doplňky.

Skupina	Potravina	Podíl doporučené denní dávky v %
A	Mléko a mléčné výrobky	30
	Chléb a pečivo	50
	Nealkoholické nápoje	30
	Pivo	30
B	Masné výrobky	100
	Výrobky ze zeleniny	100
	Výrobky z brambor	100
C	Jogurty a zakysané mléčné výrobky	200
	Sýry	200
	Zmrzliny a zmražené krémy	200
	Tuky a oleje	200
	Zpracované ovoce	200
	Zeleninové šťávy	200
	Trvanlivé pečivo	200

Tabulka 7.3 Potravní doplňky povolené v ČR

Potravinový doplněk	Doporučená denní dávka v mg	Příklad formy
Vitaminy		
Thiamin	1,4	dušičnan
Riboflavin	1,6	Sodná sůl 5'-fosfátu
Askorbová kyselina	60	L-askorbová kyselina
β-karoten	16	Směs karotenů
Vitamin E	10	d-α-tokoferol
Minerální látky		
Draslík	1 000	KHCO ₃
Hořčík	300	MgCO ₃
Vápník	800	CaCO ₃
Zinek	15	ZnCl ₂
Měď	2	CuCO ₃
Jod	0,15	KI

7.1.6 Další aditivní látky

Při výrobě potravin se dále přidává řada látek s velikou rozmanitostí vlastností a účinků. Rozdělují se obvykle na látky:

- zpevňující,
- umožňující formulaci výrobku,
- pomocné látky,
- zvyšující účinky jiných látek,
- propelanty a
- rozpouštědla.

Zpevňující látkou pro ovoce a zeleninu je např. chlorid vápenatý, pro ovoce sacharosa. Do skupiny látek umožňujících formulaci výrobku patří mimo jiné i látky k úpravě povrchu, např. povrch čokoládových bonbonů může být ochráněn parafinem. Film na povrchu potravin obecně zabraňuje oxidaci potravin vzdušným kyslíkem, zpomaluje reakce v potravinách a činí povrch potravin atraktivnějším. Mezi pomocné látky patří např. balící plyny, katalyzátory (např. Raneyův nikl při hydrogenaci tuků), látky proti spékavosti.

7.2 Látky kontaminující potraviny

Jak již bylo řečeno v úvodu této části, považujeme za kontaminanty potravin ty látky, které se do potravin dostávají nechtěně, přičemž rozlišujeme kontaminanty primární (exogenní) a sekundární (endogenní). **Primární kontaminanty** pocházejí z vnějších zdrojů, **sekundární** vznikají v potravině vlivem různých fyzikálních nebo chemických procesů.

7.2.1 Toxiny mikroorganismů

Toxiny mikroorganismů se obvykle rozlišují na **bakteriální toxiny**, tj. toxiny produkované bakteriemi a **mykotoxiny**, produkované mikroskopickými vláknitými houbami (plísněmi).

Mezi bakteriální toxiny patří zejména botulotoxiny produkované bakteriemi *Clostridium botulinum* s mimořádnou toxicitou. Je známo několik typů, zvláště toxické jsou typu A, B, E a F. I jiné bakterie mohou produkovat toxické sloučeniny, mediálně známé jsou i otravy způsobené toxickými látkami produkovanými bakteriemi rodu *Salmonella*.

Mykotoxiny představují skupinu čítající více než 300 určených mykotoxinů, přibližně 20 z nich se vyskytuje v potravinách nebo krmivech pro zvířata v takovém množství, že představují zdravotní riziko. Často se člení podle hlavních producentů, kterými jsou rody *Aspergillus*, *Penicilium* a *Fusarium*. Mezi nejznámější mykotoxiny patří **aflatoxiny** (např. B₁, B₂ a další). Aflatoxiny jsou toxické a karcinogenní. Plísně napadají potraviny za příznivých podmínek (vlhko a teplo); často plísněmi napadané plodiny jsou kukuřice, rýže, arašidy, sója, ořechy, koření, sušené ovoce. Problematika toxinů mikroorganismů je však záležitostí zejména mikrobiologie a toxikologie, proto nebude podrobněji rozebírána.

7.2.2 Toxické minerální a organické látky

Toxické prvky byly probrány v části 1.1, kde bylo pojednáno o toxických kovech, a to včetně arsenu i selenu, které patří spíše mezi polokovy. Za **toxické prvky** se považují

zejména **olovo, kadmium, rtuť a arsen**, přičemž pro obsah těchto kovů v potravinách jsou stanovena nejvyšší přípustná množství uvedená v následující tabulce 7.4.

Tabulka 7.4. Nejvyšší povolené množství nebo povolené množství prvku v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.
Zdroj: Příloha č. 3 k vyhlášce č. 298/1997 Sb, zákona č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích.

Potravina	Nejvyšší povolené množství nebo povolené množství prvku v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			
	Cd	As	Pb	Hg
Maso	0,1 ^a	0,1	0,1	0,05
Mléko	0,01	0,05	0,2	0,01
Vejce	0,02 ^a	0,1	0,1 ^a	0,03
Chléb	0,07		0,1	
Cukr	0,02	1,0	1,0	0,01
Ovoce	0,05 ^a	0,5	0,1	0,01
Zelenina	0,1 ^b	0,5	0,3	0,03
Nealkoholické nápoje	0,05	0,1	0,02	0,003
pivo	0,01	0,2	0,05 ^a	

^a povolené množství

^b platí pouze pro plodovou a kořenovou zeleninu.

Toxické anionty

Kromě prvků vykazují toxické účinky také některé anionty, zejména **anionty dusitanové a dusičnanové**, které jsou součástí koloběhu dusíku (viz část 2.4). Nitrifikační bakterie oxidují amoniakální dusík na dusitany a dále na dusičnany. Denitrifikační bakterie redukuje anionty dusičnanové převážně na dusík. Dusičnany v půdě přecházející do rostlin zejména v důsledku hnojení umělými hnojivy. Zelenina a brambory jsou hlavními zdroji dusičnanů v potravinách. Podle schopnosti kumulovat dusičnany se zelenina a okopaniny dělí na tři skupiny:

- s vysokým obsahem dusičnanů (nad $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), např. salát, špenát, ředkvička, celer,
- se středním obsahem dusičnanů (od 250 do $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), např. zelí kapusta, brambory,
- s nízkým obsahem dusičnanů (pod $250\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), např. cibule, rajčata, hrách, okurky.

Obsah dusičnanů v živočišných tkáních je ve srovnání s rostlinnými tkáněmi velice nízký, ovšem s výjimkou potravin, do kterých jsou dusičnany nebo dusitany přidávány úmyslně (aditiva), příkladem je šunka a uzeniny.

Přeměna dusičnanů v trávicím traktu a následné toxické působení vznikajících produktů byly zmíněny v části 1.5.

Radionuklidy

Radioaktivní látky byly zmíněny v části 1.3. V případě zatížení organismu radioaktivitou z potravin se uvádí, že průměrné roční ozáření připadající na jednu osobu činí v ČR 2 mSv, z toho se odhaduje, že 0,4 mSv připadá na potraviny.

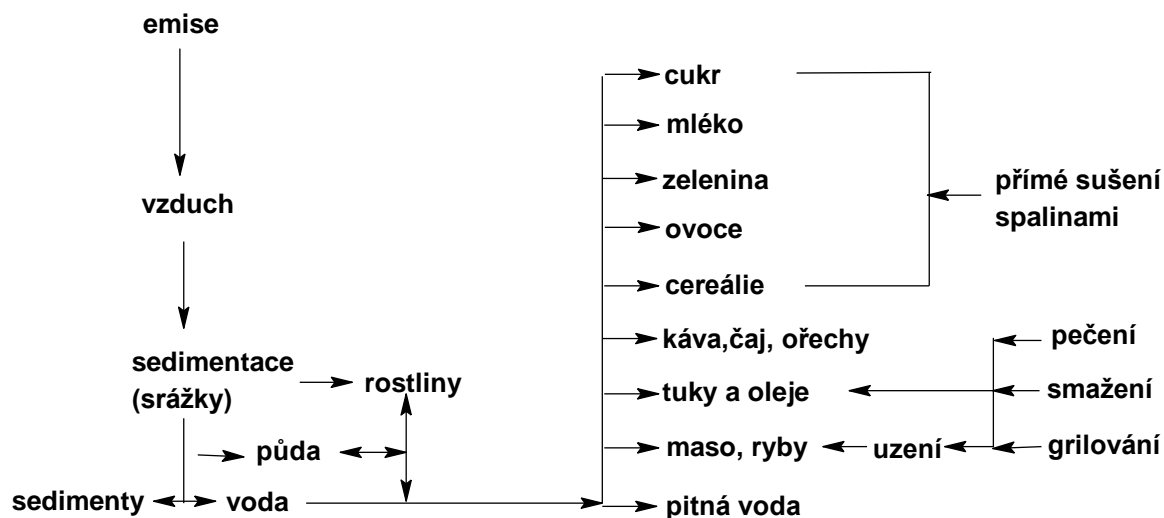
Pro zatížení organismů radioaktivitou pocházející z potravin nelze opominout **Černobylskou havárii** (26. dubna 1986). Po této havárii byl podrobně sledován obsah rozptýlených radionuklidů v zelenině, houbách, mléce, masu i jiných potravinách. V ČR v roce 1986 po havárii v Černobyli byla omezena pastva dojníc a jejich výživa byla zajištěna z části konzervovanou výživou z loňské sklizně. Většina vzorků mléka nepřesáhla pro izotop ^{137}Cs hodnotu $40 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, v roce 1988 však méně než 1% vzorků přesáhla hodnotu $20 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Uvádí se dále, že některé houby (i jedlé) kumulují značná množství radionuklidů. Po Černobylské havárii (1987) došlo ke zvýšení aktivity izotopu ^{137}Cs ve hříbu jedlém (*Boletus edulis*) v Polsku až sedminásobně. Pravdou ovšem je, že pro dosažení radiotoxické dávky by bylo nutné zkonzumovat 3 000 kg sušených hub. Nicméně platí, že v Německu, bylo celkové zatížení ozářením připadající na osobu po Černobylské havárii v roce 1986 zvýšeno o 0,04 až 0,26 mSv.

Nitrososloučeniny

Z nitrososloučenin se v potravinách vyskytují zejména N-nitrosaminy, které byly zmíněny v části 1.5. Jejich vznik úzce souvisí s přítomností dusičnanových nebo dusitanových aniontů. Vzhledem k tomu, že dusitany se používají jako aditiva potravin pro stabilizaci barvy masa a mají také antimikrobiální účinky (viz.část 7. 1.1) vyskytují se N-nitrosaminy zejména v potravinách ošetřených dusitany. Vyskytují se proto v uzených masech, sýrech (zejména uzených), odtučněném sušeném mléce, v pивě apod. Obsah N-nitrosaminů lze snižovat vhodnými technologickými úpravami, např. snižováním koncentrace přidávaných dusitanů, sušením nepřímým ohřevem, snížením teploty při zpracování apod.

Polycyklické aromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické sloučeniny (zkráceně PAU) byly popsány v části 1.12, kde byla částečně zmíněna i možnost kontaminace potravin. Uvádí se, že denní příjem pro člověka činí 3 μg (všech PAU), z toho příjem potravou představuje 96,3 %. Tato čísla nezahrnují příjem kouřením. Pro kuřáky může být denní příjem PAU 5 až 8 μg . Možné mechanismy kontaminace potravin jsou shrnuty na následujícím obrázku 7.1.



Obr. 7.1 Mechanismy kontaminace potravin polycyklickými aromatickými uhlovodíky.

Ke kontaminaci potravin dochází nejprve kontaminací rostlin a to

- přímým spadem PAU nebo vymýváním srážkami z atmosféry (absorpce přímo listem z ovzduší nebo absorpce listovou plochou z deponovaných pevných částic),
- absorpcí povrchem kořenů,
- příjem z půdního roztoku.

Kontaminace vody a rostlin znamená současně i kontaminaci napájecí vody a krmiva a tedy i vstup do organismů živočichů a následně i do potravin živočišného původu. Ke kontaminaci potravin významně přispívají i technologické postupy používané při výrobě. Patří sem zejména uzení, grilování, pražení a sušení. Polycyklické aromatické uhlovodíky lze proto nalézt i v kávě důsledku pražení, nebo v pivu nebo whisce, pokud je při výrobě užíván slad, který je sušen přímým ohřevem. Představu o množství obsahu PAU v jednotlivých druzích potravin lze získat představu z následující tabulky 7.5. Vliv obsahu benzo(a)pyrenu v párcích podle způsobu tepelného zpracování je uveden v tabulce 7.6.

Tabulka 7.5. Množství obsahu PAU v jednotlivých druzích potravin. Byl sledován obsah deseti polycyklických aromatických uhlovodíků (fluoranthen, pyren, benzo(a)pyren, trifenylen, benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, benzo(e)pyren, benz(a)anthracen, indent(1,2,3-cd)pyren. Zdroj: Velíšek, 1999.

Potravina	Celková koncentrace PAU (10 látek) v $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
Uzené maso	600
Uzené ryby	30
Grilované maso	200
Opékané uzeniny	130
Listová zelenina	22
Ostatní zelenina	2
Ovoce	2
Cereální produkty	10
Máslo	1
Směs másla a oleje	1
Ostatní tuky a oleje	14
Káva	3
Čaj	6
Pitná voda	0,005

Tabulka 7.6. Vliv obsahu benzo(a)pyrenu v párcích podle způsobu tepelného zpracování. Zdroj: Velíšek, 1999.

Zdroj tepla	Průměrný obsah benzo(a)pyrenu v $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
Smažící pánev	0,1
Elektrická trouba	0,2
Dřevěné uhlí	0,3
Smrkové šišky	18
Polena	54
Žhavé uhlíky	8

Perzistentní organické polutanty

Perzistentní organické polutanty (POPs) byly zmíněny v části 1.16, v případě kontaminace potravin se často používá i termín perzistentní organochlorové sloučeniny. V případě kontaminace potravin se v současné době jedná zejména o polychlorované bifenyly (viz část 1.13), polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzofurany (PCDD a PCDF – viz část 1.14) případně i dalších.

Mezi hlavní zdroj příjmu PCB pro člověka obecně je potrava, a to hovězí maso a mléko. Polychlorované bifenyly se dostávají do životního prostředí zejména v otevřených systémech (přísady do barev a laků, plastů, pesticidů apod.), ze špatně zabezpečených nebo z nepovolených skládek, z nedokonalých procesů likvidace nebo z úniků při výrobě, přepravě nebo provozu zařízení. PCB je možné nalézt prakticky ve všech složkách vodního ekosystému, přitom platí, že se PCB se vyznačují značnou schopností bioakumulace, jak je zřejmé i z následující tabulky 7.7.

Tabulka 7.7. Výskyt PCB v biotických složkách na počátku 80. let minulého století. Zdroj: Velíšek, 1999.

Organismus	Koncentrace ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Vegetace	0,001 – 0,01
Vodní zooplankton	0,005 – 2
Vodní bezobratlí	0,05 – 10
Ryby	0,01 – 25
Ptáci	0,1 - 1000*
Lidé	0,1 - 50*

*Údaj je vztažen na tuk

V roce 1989 došlo v ČR ke značnému překročení platných hygienických limitů u hovězího masa a mléka, především z nátěrových hmot s vysokým obsahem PCB (nátěry vnitřních prostor stájí, žlabů, silážních jam a senážních věží). V následujících letech byla přijata razantní opatření spočívající v odstranění nátěrů s obsahem PCB, likvidace chovů skotu a dalších. Došlo k poklesu průměrné hladiny PCB blížící se úrovni sousedních zemí, jak dokladuje následující tabulka.

Tabulka 7.8. Obsah PCB ve vzorcích mateřského mléka, vztažených na kg tuku.

Země v uvedeném roce	Obsah PCB v $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ tuku
ČR (1994)	947
Německo (1984)	751
Německo (1991)	625
Nizozemí (1994)	444
Velká Británie (1993)	330
Norsko (1994)	287

Pesticidy

Pesticidy, jejich definice, dělení podle cílového škodlivého činitele nebo podle chemického složení, byly popsány v části 1.15. Rostoucí používání pesticidů vede celkem logicky i k tomu, že roste nebezpečí kontaminace potravin. Pro druhou polovinu 70. let se např. uvádí obsah DDT v poživatinách rostlinného původu obsah DDT $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, v poživatinách živočišného původu $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, údaj pro obsah DDT u člověka byl tehdy $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (v tehdejší ČSSR bylo používání DDT povoleno do roku 1974). Lze však říci, že pesticidy používané v dnešní době a označované jako moderní, mají díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem malou až střední persistenci a jejich akumulace v potravinách je nízká až zanedbatelná.

Za zmínku stojí, že obsah reziduí pesticidů ve výsledných produktech je závislý i na způsobech zpracování zemědělských plodin nebo při kulinářských úpravách. Při sušení může dojít ke zkoncentrování reziduí vlivem zvýšení podílu sušiny, pokud jsou pesticidy těkavé, může dojít k poklesu reziduí, při sušení na slunci může dojít ke snížení obsahu vlivem fotolýzy škodlivin. K výraznému snížení reziduí může dojít při odstraňování povrchových vrstev (např. slupky banánu, pomerančů) nebo povrchových listů zeleniny (např. salát), pokud jsou pesticidy aplikovány před sklizní nebo přímo na plodinu. Při mytí ovoce a zeleniny dochází k odstraňování pesticidů, zejména pesticidů rozpustných ve vodě, nebo odstraňováním povrchových usazenin. Při vaření dochází většinou k výraznému snížení obsahu reziduí pesticidů, u některých skupin je však snížení minimální (např. pyrethroidy). Při výrobě rostlinných olejů, je obsah reziduí v surovém oleji významně vyšší než v původních semenech (koncentrační faktor je vyšší než 1).

Veterinární léčiva

V poslední době dochází ke zvýšenému používání veterinárních léčiv, zejména v důsledku snahy o co nejvyšší produktivitu výroby potravin živočišného původu (maso, mléko, vejce, masné a mléčné výrobky a další). Proto musí nutně docházet i ke kontaminaci těchto potravin veterinárními léčivy nebo látkami, které z nich vznikají. Mezi nejčastěji používané veterinární léčiva patří:

- antimikrobiální látky (zejména antibiotika),
- antiparazitární přípravky
- látky protizánětlivé (antiflogistika),
- látky působící na nervovou soustavu (např. anestetika),
- látky působící na zažívací trakt,
- hormony,
- vitaminy apod.

Používání hormonálních léčiv pro veterinární účely je v ČR a EU povoleno, nikoliv však jejich používání jako růstových stimulátorů. Jiné státy (např. Austrálie nebo USA) kontrolované používání těchto růstových stimulátorů povolují.

Veterinární léčiva představují látky velmi různorodé a strukturně poměrně složité. Hladina reziduí těchto léčiv v živočišných tkáních je závislá na farmakokinetických parametrech – tím se rozumí, způsob podání léčiva, rychlost vstřebání (absorpce), distribuce v tkáních a vylučování. Pro používání veterinárních léčiv se většinou určují tzv. **ochranné lhůty**, což je doba, která musí uplynout mezi ukončením podávání léčiva a porážkou zvířete nebo sběrem vajec nebo mléka. Tato doba musí být dostatečná k tomu, aby koncentrace reziduí v těchto potravinách klesla na úroveň neohrožující zdraví spotřebitele.

Za zmínku stojí i otázka vlivu tepelného zpracování potravin na obsah residuí veterinárních léčiv. I když existuje málo studií zabývajících se touto problematikou, lze uvést příklad výzkumu obsahu oxytetracyklinu (antibiotikum), kdy obsah klesl o 35 % až o 94 % podle způsobu tepelného zpracování. V případě klenbuterolu (antiparazitární látka) nebyl prokázán pokles koncentrace při standardním vaření nebo pečení.

7.3 Kontaminanty z obalových materiálů

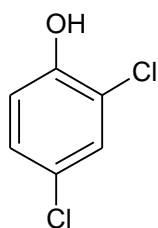
Kontaminace obalovými materiály patří k závažným problémům. Při kontaktu potravin s obalovými hmotami vždy dochází ke sdílení hmoty a to i při kontaktu s tak stabilním materiálem jako je sklo. Obalové materiály, které mohou nejvíce ovlivňovat kvalitu potravin jsou tyto:

- kovy,
- sklo a keramika,
- papír,
- polymerní materiály a dřevo.

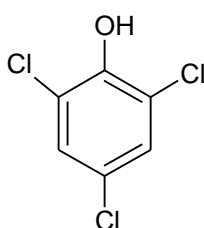
Kontaminanty z **obalů na bázi kovů** se mohou dostávat do potravin v důsledku koroze kovů. Korozi kovů nelze nikdy úplně zabránit, je možné ji však omezit např. lakováním, pocínováním, pasivací apod. Vždy však u potravin balených v kovu můžeme předpokládat určité množství kovu. Obsahy **cínu** v potravinách v množství $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jsou považovány za vyhovující, obsah cínu v potravinách, které jsou v kontaktu s pocínovaným železem, je však podstatně nižší. Koncentrace **železa** v konzervových plechovkách (pocínovaný železný plech) je tak snížena až na $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, což je obsah výrazně menší než je povolený obsah železa. Obsah **hliníku** v potravinách povolený v ČR je až $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, díky pasivaci hliníku však u potravin balených do hliníkových plechovek, tub nebo hliníkových fólií nedochází k překročení této hodnoty. Zdrojem kontaminace však mohou být i vrstvy laků nebo vrstev chránících kov před korozi. Ochranné vrstvy mohou být velice rozmanitého složení. Může se jednat o syntetické pryskyřice na bázi epoxidů, vinylových sloučenin a řady dalších. Jedná se potom o kontaminace potravin polymerními látkami, která bude zmíněna později.

U **skleněných obalů** může docházet k vymývání iontů **sodíku**, **vápníku** a dalších alkalických kovů a kovů alkalických zemin. U barevných skel může dojít k vymývání i iontů kovů **Fe**, **Mn** a **Cr**, používaných k barvení skla. Obecně platí, že množství vyluhovaných iontů kovů není za běžných podmínek zdravotně závadné.

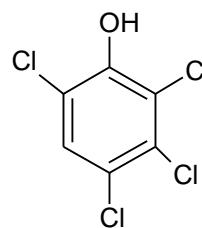
Samotný **papír** špatně odolává vlhkosti, proto není vhodný pro přímý kontakt s potravinami s vyšším obsahem vody. Pokud je takový papír v kontaktu s potravinami s relativně nízkým obsahem vody, jsou podmínky pro migraci složek papíru (plniva, pojiva, změkčovadla aj.) do potravin velmi ztížena. Pro omezení vlnutí papíru se papír pro balicí účely impregnuje, a to buď přidáváním polymerních látek do hmoty papíru, nebo se těmito látkami impregnuje povrch. Možná kontaminace je potom určena použitými polymerními látkami. Zvláštním případem jsou těkavé látky, které mohou být v papíru přítomné a mohou přecházet i do potravin s nízkým obsahem vody. Jedná se o **chlorované fenoly** a **sulfid uhličitý**. Chlorované fenoly vznikají při bělení papíroviny chlorem, sulfid uhličitý se tvoří při sulfátovém způsobu odbourávání ligninu. S chlorovaných fenolů se tvoří zejména 2,4-dichlorfenol, 2,4,6-trichlorfenol a 2,3,4,6-trichlorfenol.



2,4-dichlorfenol



2,4,6-trichlorfenol



2,3,4,6-tetrachlorfenol

V papíru vyrobeného z **recyklovaného papíru** byly nalezeny polychlorované bifenyly a polycyklické aromatické uhlovodíky. Je-li potravina ohřívána přímo v papírovém obalu, mohou v něm vznikat rovněž rozkladné produkty celulosy s nepříjemným zápachem.

Jak vyplývá z předcházejícího, mohou se polymerní látky dostat do kontaktu s potravinami nejen přímo, tj. potravina je v obalu z polymerních látek, ale i u kovových obalů chráněných polymerními látkami, nebo u papíru impregnovaného polymerní látkou nebo u skleněných obalů, které jsou opatřeny uzávěry s těsněním z polymerních látek. **Polymerní materiály** používané na obaly potravin představují rozsáhlou skupinu látek, navíc skupinu, která se stále rozšiřuje. Do potravin přecházejí nízkomolekulární látky migrací, zejména **zbytky monomerů a přídavné látky (antioxidanty, plastifikátory, změkčovadla** apod). Látek na bázi polymerů, schválených pro výrobu obalových materiálů jsou tisíce, základní typy jsou uvedeny v následující tabulce 7.3.

Tabulka 7.3. Základní typy obalových materiálů na bázi polymerních látek

Skupina materiálů	Hlavní používané typy
Polyolefiny	Polyethylen
	Polypropylen
Vinylové polymery	Polyvinylchlorid
	Polystyren
	Polyvinylacetát
	Polyvinylalkohol
Dusíkaté polymery	Polyamidy
	Polyuretany
Polyestery	Polyethyltereftalát
	Polykarbonát
Termosety	Termosetové polyestery
	Fenolformaldehydové pryskyřice
	Aminoformaldehydové pryskyřice
	Epoxidové pryskyřice

Mezi nejnebezpečnější látky, které se mohou dostávat do potravin z polymerních materiálů, patří **ftaláty** (estery kyseliny ftalové), které byly již zmíněny v části 1.18.

Obaly ze dřeva nejsou vhodné pro skladování nebo přepravu potravin zejména z důvodu snadné migrace složek dřeva do potravin, zejména pryskyřičnatých látek, tříslovin apod. Je proto vhodnější obaly ze dřeva před použitím vyluhovat vodou nebo roztokem sody (uhlíčitánu sodného) nebo kyseliny siřičité, nebo dřevěný obal uvnitř opatřit polymerní vrstvou. Výjimečným případem je skladování destilátů nebo vín, kdy je naopak extrakce látek obsažených např. v dubových sudech požadována jako součást technologického postupu.

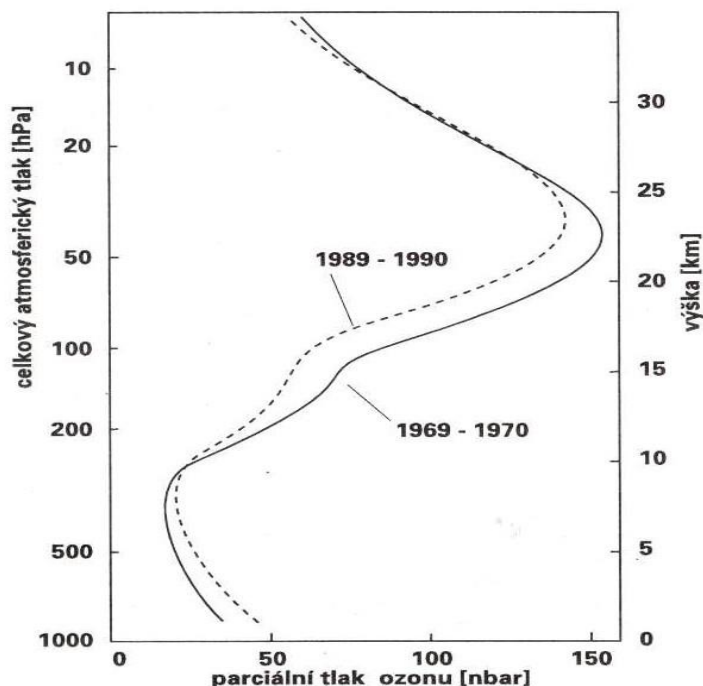
8. Ozonová vrstva

8.1 Ozon v atmosféře

Jak již bylo popsáno v části 4.1, součástí stratosféry je ozonoféra, což je vrstva s relativně vyšším obsahem ozonu, který absorbuje ultrafialové záření a ochraňuje tak živé organismy před ultrafialovým zářením. Rozložení koncentrace ozonu s rostoucí vzdáleností od zemského povrchu je znázorněno na následujícím obrázku 8.1. Maximální koncentrace ozonu (ozonová vrstva) je zhruba ve výšce 20 až 25 km. Obrázek zobrazuje dvě křivky, každou pro dvouleté období (1969 až 1970 a 1989 až 1990). Porovnání obou křivek dokumentuje mírný **pokles množství ozonu v ozonové vrstvě i nárůst koncentrace v troposféře** (fotochemický smog).

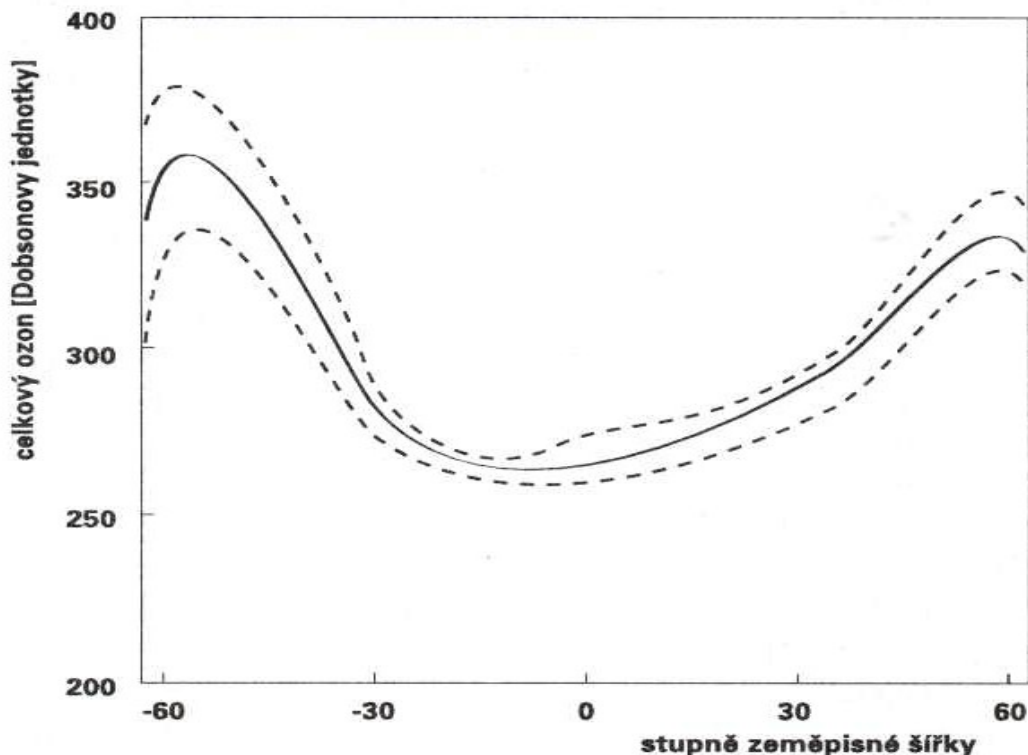
Tlak na uvedeném obrázku je vyjádřen v barech, přičemž 1 bar znamená 10^5 Pa. Maximální parciální tlak ozónu podle obrázku dosahuje hodnoty přibližně 150 nbar (ve výšce cca 22 až 23 km) což představuje parciální tlak $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Celkový atmosférický tlak v této výšce představuje asi 40 hPa, tedy 4 kPa. Tomu odpovídá koncentrace ozonu vyjádřená jako molární zlomek $3,75 \cdot 10^{-6}$, což odpovídá hodnotě 3,75 ppm (v/v) resp. správněji 3,75 ml O_3 na m^3 vzduchu.

Celkové množství ozonu v atmosféře se většinou vyjadřuje v **Dobsonových jednotkách** (Dobson Unit – D. U.). Definice vychází z představy, že jednotlivé složky tvořící atmosféru jsou nepromíchány. Jedna Dobsonova jednotka potom představuje sloupec atmosféry tvořený čistým ozonem o výšce 10^{-3} cm při normálním tlaku (101,325 kPa) a teplotě $15^\circ C$ (průměrná teplota Země). Obvyklé množství ozonu v atmosféře představuje 300 až 400 D. U., což odpovídá vrstvě ozonu o tloušťce 3 až 4 mm. Rozhodující množství ozonu (80 až 90 %) z celkového množství přitom připadá na stratosféru.



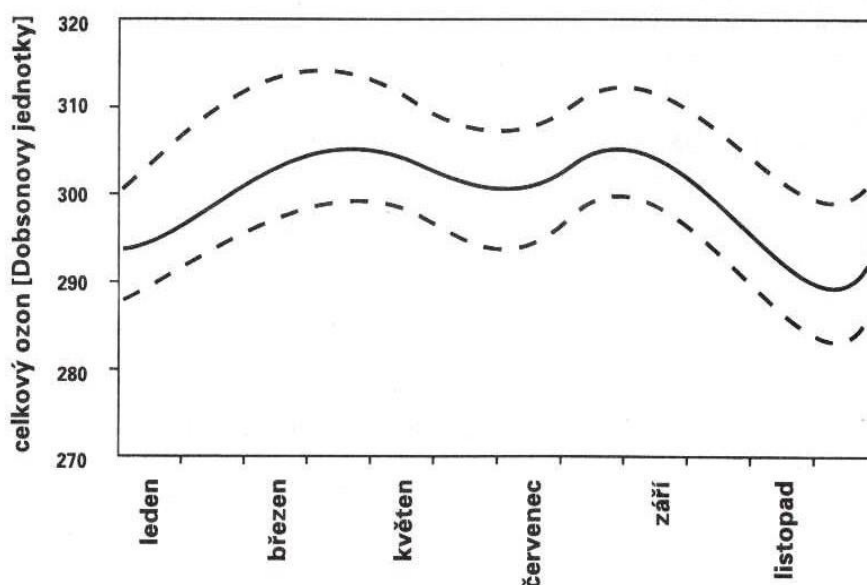
Obr. 8.1. Závislost množství ozonu nad zemským povrchem. Množství ozonu je vyjádřeno parciálním tlakem, měření bylo uskutečněno v Payernu ve Švýcarsku. Poznámka: nbar = 10^{-4} Pa. Zdroj: Stolarski a kol., 1992.

Celkové množství ozonu v atmosféře závisí i na zeměpisné šířce (viz obr. 8.2). Obecně platí, že průměrné celkové množství ozonu v atmosféře je v tropických oblastech nižší než ve středních zeměpisných šířkách. Ozon vzniká v tropických oblastech v důsledku větší intenzity slunečního záření a tím i větší intenzity ultrafialového záření vyšší rychlostí než ve středních zeměpisných šířkách. V dolní části stratosféry však existuje tzv. „tryskové proudění“, které směřuje od rovníku směrem k pólům a transportuje ozon od rovníku ke středním zeměpisným šířkám.



Obr. 8.2. Závislost celkového množství ozonu na zeměpisné šířce. Množství ozonu je vyjádřeno v Dobsonových jednotkách, čárkované křivky vyjadřují rozpětí získaných hodnot. Kladné hodnoty odpovídají severní zeměpisné šířce, záporné hodnoty jižní zeměpisné šířce. Zdroj: Gleason a kol., 1993.

Množství ozonu v atmosféře závisí i na ročním období. Závislost je patrná z následujícího obrázku 8.3. Množství ozonu je vyjádřeno v Dobsonových jednotkách jako denní průměrné hodnoty v oblasti mezi 65° severní šířky a 65° jižní šířky.



Obr. 8.3. Průměrné denní hodnoty celkového ozonu v období 1979 až 1990 mezi 65° severní šířky a 65° jižní šířky. Zdroj: Gleason a kol., 1993.

8.2 Absorpce elektromagnetického záření

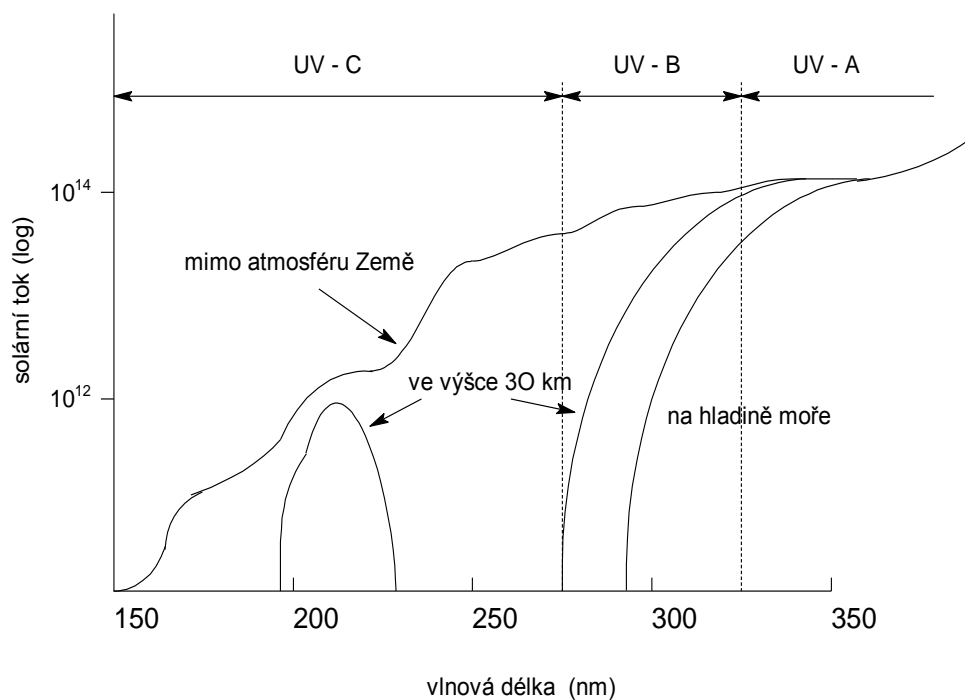
Ultrafialové záření, zkráceně **UV záření** (z anglického ultraviolet) je záření v rozsahu vlnových délek mezi viditelnou oblastí a rtg zářením



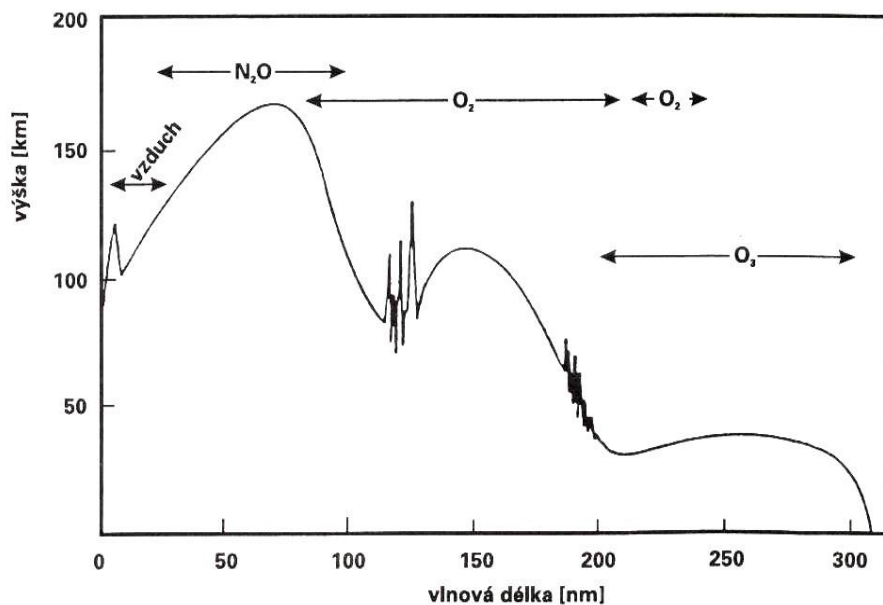
UV záření se dělí na další oblasti a to nejčastěji s ohledem na jeho biologické účinky. Dělí se na UV – C (vlnová délka menší než 280 nm), UV – B (320 až 280 nm) a UV – A (400 až 320 nm). Existují i jiná dělení. Následující obrázek 8.4 znázorňuje velikost solárního toku (tj. počet fotonu odpovídající příslušné vlnové délce dopadajících na cm² zemského povrchu za sekundu) pro danou vlnovou délku.

Jen malá část UV složky slunečního záření dopadá na zemský povrch. Na zemský povrch dopadá složka UV – A, a část složky UV – B. Při průchodu zemskou atmosférou různé složky atmosféry absorbují složky slunečního záření. Následující obrázek č. 8.5 ukazuje, do jaké hloubky atmosféry, měřeno od zemského povrchu, pronikají jednotlivé složky slunečního záření. Je zřejmé, že složka UV – C je absorbována v horních vrstvách atmosféry, zatímco složka UV – A dopadá prakticky až na zemský povrch.

Matematické vztahy pro absorpci monochromatického elektromagnetického záření byly popsány v části 3.1.1. Tyto vztahy platí i pro případ slunečního záření procházejícího atmosférou. Je však třeba počítat s tím, že elektromagnetické záření procházející atmosférou není záření monochromatické, a rovněž s tím, že složení atmosféry se mění se vzdáleností od zemského povrchu.



Obr. 8.4. Absorpce slunečního záření atmosférou Země. Zdroj: Falbe a Regitz, 1992.



Obr. 8.5. Hloubka průniku slunečního záření dané vlnové délky do atmosféry, kde intenzita slunečního záření poklesne z původní hodnoty I_0 na hodnotu $I = I_0/e$. Zdroj: Laštovička a Boška, 1992; Graedel a Crutzen, 1993.

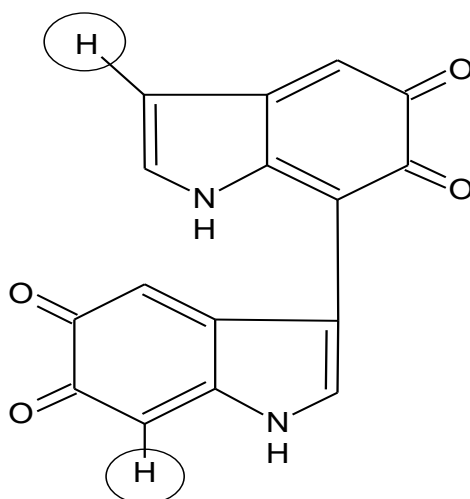
8.3 Biologické působení UV záření

Biologický účinek UV záření spočívá v absorpci záření živou hmotou, následné excitaci molekul, na kterou navazuje řada dalších chemických procesů. Platí, že čím menší má UV záření vlnovou délku, tím výraznější je jeho fyziologické působení.

Na nižší organizmy působí UV záření silně toxicky, proto se používá k dezinfekci a sterilizaci nástrojů, prostoru apod. Účinná je v tomto případě pouze složka UV-C. V případě člověka ohrožuje UV záření jeho zrak a kůži.

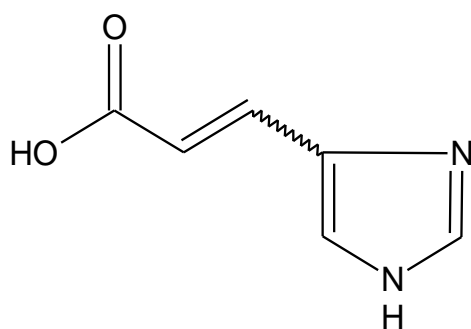
8.3.1 Poškození kůže

UV záření vyvolává tmavnutí pokožky, způsobené vznikem **melaninů**. Termín melaniny je běžně používaný termín, správněji se však jedná o **eumelaniny**. Jedná se o skupinu makromolekulárních barviv na bázi chinonu, které vyvolávají zbarvení vlasů, chlupů a pokožky. Albínům tato barviva chybí, protože jejich organismus není schopen je vytvořit. (Pacák, 1989; Velišek, 1999).



Základní struktura eumelaninů. Označené atomy vodíku jsou u různých eumelaninů nahrazeny jinými skupinami.

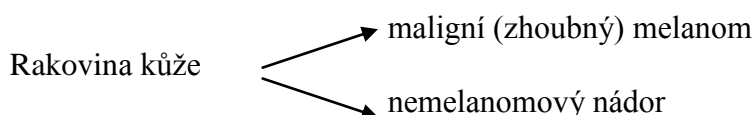
Lidský organismus vytváří vlastní ochranu proti UV záření a to kyselinu urokanovou (kys. 5-imidazolakrylová), která je jako trans izomer obsažena v lidském potu. U černochoů je koncentrace kyseliny urokanové v potu asi třikrát vyšší. Absorpcí UV záření se trans forma mění na cis formu, což znamená spotřebovávání energie UV záření. Vzhledem k tomu, že kyselina urokanová je účinná proti tvorbě erythemů (**zarudnutí kůže**), je zřejmé, že představuje účinnou složku ochranných krémů.



Kyselina urokanová – 3 (imidazol 4 yl)akrylová

Intenzivní krátkovlnné UV- B záření může vést nejen k zarudnutí kůže (erythem), ale i ke vzniku puchýřů (popálenin) a při dostatečné intenzitě záření mohou vzniknout i melanomy resp. dojde k **onemocnění rakovinou**.

Rakovina kůže je souhrnný název pro dvě různá rakovinná onemocnění.



Melanomové nádory vznikají z pigmentových buněk, které obsahují tmavé barvivo melanin (správněji eumelanin). Nebezpečí této formy onemocnění spočívá v tom, že buňky se uvolňují velmi brzy z místa prvotního nádoru a jsou krví roznášeny po celém organismu a zakládají další rakovinná ložiska (metastázy). U melanomových nádorů neplatí jednoznačně, že více UV záření znamená více melanomů. Obyvatelé žijící ve vyšších zeměpisných šířkách (blíže pólům) trpí těmito melanomy více, lidé pracující pod širým nebem jsou ohroženi méně a zdá se, že vznik melanomu je pravděpodobně spojen s nepřiměřeným ozářením v dětství. Poškozené buňky zůstávají dlouho v klidu (20 až 40 let) a teprve potom dojde k rozvoji vlastního nádoru. Pro vznik melanomového nádoru byla vytvořena představa o rozhodujícím vlivu expozice intermitentní (přerušované). Jinak řečeno, pro vznik melanomu je rozhodující krátkodobé ozáření kůže, která předtím nebyla dlouho vystavena působení UV záření.

U nemelanových nádorů platí jednoznačně: více UV záření znamená více nádorů, přičemž celková expozice UV záření v průběhu života se počítá. Nicméně tyto nádory vytváří metastázy mnohem později než melanomy, jsou proto snáze léčitelné.

Přestože existují publikace, které vliv UV záření na vznik rakoviny zpochybňují, podle posledních propočtů vede snížení (celkového) obsahu ozónu o 1 % ke zvýšení výskytu rakoviny kůže o 4 % (Taylor, 1994).

8.3.2 Poškození zraku

Vlivem zvýšené intenzity UV - záření může vzniknout

- **zákal oční čočky** (katarakta),
- **zánět spojivek a rohovek** (jen při velké expozici UV-C zářením – např. „sněžná slepota“ v zimě na horách nebo při elektrickém svařování).

Zákal čočky způsobuje více faktorů, přičemž v současné době se soudí, že UV záření je jedním z méně významných faktorů. Nebezpečí však spočívá v tom, že i malé dávky UV

záření mohou vznik zákalu čočky urychlit. UV záření nepoškozuje sítnici oka vzhledem k filtrujícímu efektu čočky, rohovky a nitrooční tekutiny.

UV-C záření se vyskytuje ve zvýšené míře ve vyšších horských polohách, kdy je jeho nebezpečí umocněno odrazem od sněhu. UV-C záření je nebezpečné i z umělých zdrojů (elektrické svařování nebo horské slunce bez ochrany očí), kdy k vyvolání zánětu spojivek stačí expozice pod jednu minutu.

8.3.3 Vliv růstu intenzity UV záření na ekosystémy

Vlivem poklesu množství ozónu v atmosféře dochází k růstu intenzity UV záření dopadajícího na povrch Země (viz následující část 9). Vliv růstu intenzity UV záření na ekosystémy je v současné době diskutován, nelze však dospět k jednoznačným závěrům. Ekosystémy představují systém složitých rovnováh, je však pravděpodobné, že ovlivněním biotické složky ekosystému UV zářením ohrozíme i rovnováhy v ekosystémech. Většina prací se zabývá obrannými mechanismy jednotlivých populací, přičemž obrana větších systémů (společenstev až ekosystémů) je těžko měřitelná nebo předvídatelná.

Problémem pozorování „in situ“ spočívá v tom, že dlouhodobější působení zvýšené intenzity UV-B záření je sledovatelné pouze v Antarktidě, kde je velmi málo vyšších rostlin, většina výzkumů se proto týká nižších stélkatých rostlin. U těchto rostlin byla pozorována určitá míra přizpůsobení. Např. u antarktické játrovky (*Cephaloziella exiliflora* (Tayl.)) byla objevená druhá, purpurová forma. Předpokládá se, že purpurový pigment chrání rostlinu před větší intenzitou slunečního záření (Post a Vesk, 1992).

Byl sledován i vliv zeslabení ozónové vrstvy nad Bellingshausenovým mořem, kde Smith a spol. (Smith a kol., 1992) prokázali růst poměru intenzity UV-B záření vzhledem k intenzitě celkového slunečního záření současně i pokles fotosyntetické aktivity fytoplanktonu.

Existuje řada prací, které prokazují schopnost organismů přizpůsobit se vyšší intenzitě UV-B záření (případně i schopnosti této vyšší intenzity využít), existují však i práce, které svědčí o škodlivém vlivu na některé druhy (podrobněji Simonová v monografii Lippert, 1995).

8.4 Vlastnosti ozonu

Ozon patří mezi **silně reaktivní** látky s vysokou oxidační schopností, spolu s fluorem jsou nejsilnějšími oxidačními činidly. Ozon se vyznačuje specifickou schopností napadat a rozkládat dvojně vazby v organických látkách. Ozonu lze využít i k desinfekci (usmrcuje viry, bakterie apod.), z těchto důvodů se používá k přípravě pitné vody (ozonizace vody).

Ozon dráždí oči a sliznice, avšak poškozování organismů nastává především při vdechování. Vzhledem k tomu, že se ozon špatně rozpouští ve vodě, proniká hluboko do dýchacích orgánů a v důsledku svých oxidačních schopností poškozuje plicní bronchioly a alveoly. Je však třeba poznamenat, že produkty obsažené ve fotochemickém smogu (jako důsledek reakcí ozonu) jsou agresivnější než samotný ozon. Při nižších koncentracích způsobuje ozon bolesti hlavy a na prsou, při vyšších koncentracích vyvolává poruchy dýchání, krvácení z nosu, bronchitidu, případně až plicní edém. Rozrušuje chlorofyl a tím snižuje výnosy zemědělských plodin. Diskutuje se i vliv troposférického ozonu na odumírání lesů.

Zatímco ozon je z těchto důvodů v troposféře nežádoucí, ozon ve stratosféře absorbuje UV složku slunečního záření a plní tak důležitou roli ochrany živých organismů. Někdy se s těchto důvodů mluví o „dobrém“ ozonu (stratosférickém) a „špatném“ ozonu (troposférickém).

Uvádí se, že 80 – 90 % veškerého ozonu v atmosféře je ve stratosféře (průměrná koncentrace 10 ppm – nejvyšší koncentrace ve výšce 25 až 30 km).

Měření celkového množství ozonu v atmosféře se provádí **Dobsonovým spektrofotometrem**. Princip měření spočívá v rozkladu slunečního záření procházejícího křemenným hranolem. Z vytvořeného spektra jsou vybrány tři vlnové délky v oblasti UV – B záření, které ozon výrazně absorbuje. Intenzita těchto tří vlnových délek je pomocí fotonásobiče porovnávána s vlnovými délkami v oblasti UV - B, při kterých nedochází k absorpci ozonem. Matematický model pro vyhodnocení těchto měření je mezinárodně standardizován. Dobsonův spektrofotometr je v současnosti postupně nahrazován **Brewerovým spektrofotometrem**, který vychází ze stejného principu, je však přesnější, (přesnost 1 až 2 %), je plně automatizovaný, a měří nejen celkové množství ozonu, ale také intenzitu slunečního záření v části spektra UV – B.

Oba uvedené spektrofotometry měří celkové množství ozonu v atmosféře, neumožňují měření závislosti koncentrace ozonu v závislosti na vzdálenosti od zemského povrchu. Takovou informaci lze získat pomocí ozonových sond vynášených meteorologickými balóny. Sonda odebírá vzorky vzduchu a stanovuje v nich koncentraci ozonu. Umožňuje však měření koncentrací ozonu pouze nad danou lokalitou. Pokud potřebujeme získat údaje o koncentraci ozónu v různých výškách a současně i na velkých plochách je třeba využít nákladných stratosférických letadel vybavených odběrovým a analytickým zařízením, případně i měření pomocí družic.

8.5 Vznik ozonové vrstvy

Před 3 miliardami let, kdy ještě neexistovaly zelené rostliny schopné fotosyntézy, bylo v atmosféře přibližně 0,01 % O₂ a zanedbatelné množství O₃ v přízemních vrstvách. Kyslík v atmosféře vznikl fotochemickou disociací vody. Život mohl vzniknout v mořské vodě tam, kde bylo odfiltrováno letální UV záření, ale pronikalo záření o vlnových délkách nad 290 nm. Odhaduje se, že takovou hloubkou je 10 m vody (Meszáros, 1981). Tak došlo ke vzniku fotosyntetizujících rostlin (řas), které produkovaly molekulární dvouatomový kyslík O₂ podle zjednodušené rovnice fotosyntézy



V období svrchního siluru (přibližně před 420 mil. let) již bylo v atmosféře 2 % O₂, koncentrace ozonu postupně rostla a ozon se následně přesouval do vyšších vrstev atmosféry. Rozhodující množství ozonu se tak posunulo do výšky cca 20 km (později ještě výše), vznikla ozonová vrstva absorbující UV záření. Vznik ozonové vrstvy umožnil postupný vznik života. V současné době se nepochybuje o tom, že veškerý kyslík v atmosféře je biogenního původu (tj. je produktem fotosyntézy). Popsaná představa vzniku ozonové není jedinou představou, i když ostatní představy jsou do určité míry obdobné (Lovelock, 1994).

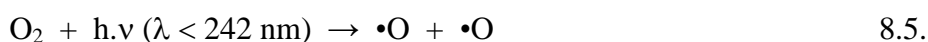
8.5.1 Troposférický ozon

Vznik troposférického ozonu je popsán podrobně v části 4.5, pojednávající o fotochemickém smogu. Je však třeba si uvědomit, že ozon je přirozenou součástí atmosféry a bude obsažen i v čisté atmosféře. Konec konců o tom svědčí i možnost vzniku přirozeného fotochemického smogu, jak je také v uvedené části uvedeno.

Přirozená koncentrace ozonu v troposféře činí 20 až 30 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, za fotochemického smogu je koncentrace až 5krát vyšší. Jako jedna z nejvyšších koncentrací ozonu v troposféře se uvádí údaj změřený v Praze Vysočanech - 334 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (29. 7. 1994).

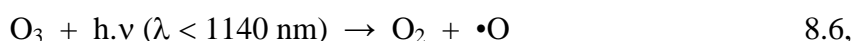
8.5.2 Stratosférický ozon

Ozon ve stratosféře vzniká podle rovnice 4.26 uvedené v části 4.5.1, přičemž atomární kyslík ve stratosféře vzniká převážně reakcí



Ozon se ve stratosféře nehromadí, nýbrž dochází k ustálení rovnovážné koncentrace, která je dána vyrovnaním rychlosti tvorby a rychlosti zániku ozonu. Tvorba ozónu je popsána reakcemi uvedenými v části 4.5.1 a rovnicí 8.5, zánik ozonu je popsán následujícími reakcemi:

- 1) Ozón je přibližně ze 70 % rozkládán zářením o delších vlnových délkách



přičemž atomární kyslík, který vznikne, je buď v základním stavu, nebo ve stavu excitovaném a rozkládá další molekulu ozonu



Tyto reakce vedou nejen k zániku ozonu, ale i k absorpci slunečního záření (UV i viditelného), což má za následek vzestup teploty.

- 2) Ozón je přibližně z 30% rozkládán radikály $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{NO}$, a $\bullet\text{Cl}$ resp. $\bullet\text{Br}$ (obecně $\bullet\text{X}$) podle mechanismu



Radikál se při těchto reakcích nespotřebuje, ale opakovaně znovu vzniká. Jeden radikál tak dokáže zničit stovky molekul ozonu, než se spotřebuje jinou vedlejší reakcí.

Původně se jednalo se o přirozenou rovnováhu, avšak počátkem 70. let minulého století rostly obavy z narušení této rovnováhy. Obavy byly nejprve spojeny s vývojem letadel Concord a TU 144 pro velké výšky, kdy se předpokládalo, že rostoucí množství spalin

(obsahujících NO_x) z motorů těchto letadel by mohlo vést k narušení ozonové vrstvy. Předpokládaný rozvoj letecké dopravy ve velkých výškách však nenastal. V roce 1974 byly zveřejněny dvě práce, zabývající se možností narušení ozonové vrstvy. První z nich (Stolarsky a Cicerone, (1974)) upozorňovala na emise chloru, druhá z nich (Molina a Rowland, 1974) na emise chlorovaných uhlovodíků, zejména freonů. Rowland a Molina vypočetli, že při zachování tehdejších emisí freonů CFC 11 a CFC 12 dojde ke snížení celkového obsahu ozonu ve středních zeměpisných šířkách v roce 2050 o 5%. U freonu CFC 12 by vznikala radikál chloru reakcí

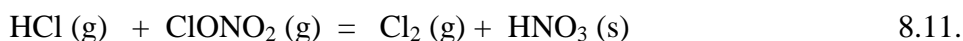


Úvahy nebyly zpočátku brány příliš vážně, později však bylo pozorováno (1975 až 1985), že v jižních polárních oblastech se v jarních měsících (září a říjnu) začíná výrazné snížení množství ozonu v rozsáhlých oblastech. Oblast, kde množství ozonu poklesne pod 50%, se začala označovat jako ozonová díra.

K vysvětlení vzniku ozonových děr byla navržena řada hypotéz, z nich nejpravděpodobnější byly tři:

- pokles množství ozonu je způsoben působením reaktivních sloučenin dusíku vzniklých ve stratosféře ve fázi zvýšení sluneční činnosti,
- stoupáním zahřátého vzduchu z troposféry (malé množství ozonu) do dolní části stratosféry, čímž dojde ke zředění ozonu ve stratosféře (dynamická hypotéza),
- rozkladem ozonu radikály chloru a bromu.

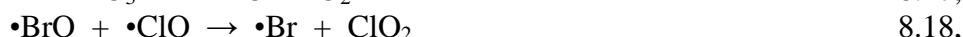
Správnou se ukázala třetí hypotéza. Mechanismus je však složitější, než popisují uvedené rovnice 8.8 a 8.9. V antarktické stratosféře ve výšce 10 až 25 km vznikají polární stratosférická oblaka tvořená krystalky ledu a krystalky $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Na jejich povrchu probíhá disociace chlorovodíku a ClONO_2 . Obě látky vznikají v období polární zimy.



Na jaře (jižní polokoule), když mohou probíhat fotochemické reakce, se nashromážděné zásoby Cl_2 štěpí na radikály $\bullet\text{Cl}$ a následně probíhají reakce



Účast bromu na rozkladu ozonu probíhá podle následujících reakcí



8.6. Charakteristika a vlastnosti látek poškozujících ozonovou vrstvu

Rovnováha mezi rychlostí vzniku a rychlostí zániku ozonu ve stratosféře je popsána v části 5.2, kde jako jedna z možností zániku ozonu je uvedena možnost napadání ozonu radikály chloru nebo bromu. Dojde-li proto ve stratosféře k růstu **koncentrace radikálů chloru nebo bromu**, dojde v důsledku toho i k růstu rychlosti zániku ozonu. Koncentrace ozonu v tomto případě začne klesat. Z hlediska napadání molekul ozonu je rozhodující, aby se jednalo o **částici s nepárovým elektronem**. Pro narušování ozonové vrstvy jsou nevýznamné iontové sloučeniny chloru nebo bromu (např. NaCl), neboť při případném štěpení vznikají chloridové nebo bromidové ionty (jedná se tedy o disociaci), které nejsou schopny napadnout molekulu ozonu. Druhou důležitou podmínkou je, aby látka, která je schopna produkovat radikály napadající ozon, byla schopná se dostat až do stratosféry. Nemůže se tedy jednat o látky dobře rozpustné ve vodě, protože takové látky jsou vlivem meteorologických srážek velmi účinně z atmosféry odstraňovány. Proto není znečištění atmosféry NaCl (aerosolové částice nad mořskou hladinou), HCl nebo elementárním chlorem (Cl_2) pro ozonovou vrstvu nebezpečné. Naproti tomu freony nebo halony, které z kvantitativního hlediska znečišťují atmosféru mnohem méně, jsou schopny ozonovou vrstvu poškodit. Jsou ve vodě nerozpustné, jsou nereaktivní, a přestože jsou těžší než vzduch, mohou se difusí do stratosféry dostat.

Látky, které poškozují ozonovou vrstvu, jsou většinou freony a halony, ale i některé další látky jako např. CCl_4 . Freony jsou nízkomolekulární alifatické a cykloalifatické uhlovodíky s atomy vodíku většinou úplně substituovanými atomy chloru nebo fluoru.

Uvádí se, že název freon vznikl z anglického „fre(eze) on“ (Lippert, 1995). V češtině se používá i název ledon.

Používají se následující zkratky:

CFC (z anglického chlorofluorocarbons), pokud jsou všechny atomy vodíku substituovány (nahrazeny) atomy fluoru nebo chloru,

HCFC pro freony neúplně substituované (s atomy vodíku),

HCBF pro freony s atomy bromu (halony),

HCF pro freony s neúplnou substitucí atomů vodíků pouze atomy fluoru,

FCKW (z německého Fluorchlorwasserstoffe).

Vzhledem k širokému technickému použití freonů jako chladicích prostředků, hasicích prostředků a náplní do aerosolových přípravků byla vytvořena speciální alfanumerická notace. Podle normy DIN se každý freon označuje písmenem R (z anglického refrigerant – chladicí prostředek) a dalších dvou až čtyř čísel. První číslo udává počet atomů uhlíku, zmenšený o jednotku. Pokud je v molekule freonu jeden atom uhlíku, je prvním číslem nula, která se však neuvádí. Potom je výsledné číslo dvouciferné. Druhé číslo udává počet atomů vodíku zvětšený o jednotku. Pokud je substituce atomů vodíku úplná, je druhým číslem jednička. Třetí číslo udává počet atomů fluoru. Počet atomů chloru se neuvádí.

Např. dichlordifluormethan se vzorcem CCl_2F_2 má jeden atom uhlíku, což znamená, že první číslo bude nula. Neobsahuje žádný atom vodíku, což znamená, že druhé číslo bude jednička. Třetí číslo bude dvojka podle dvou atomů fluoru. Označení freonu bude R 12 (protože nula na prvním místě se neuvádí).

Obráceně freon R 13 bude obsahovat jeden atom uhlíku, protože vynechaná nula na prvním místě znamená jeden atom uhlíku (počet atomů uhlíku se zmenší o jednotku). Druhé číslo odpovídá počtu atomů vodíku zvětšenému o jednotku. Freon nebude tedy obsahovat žádný atom vodíku. Podle třetího čísla bude obsahovat tři atomy fluoru. Freon je odvozený od metanu CH_4 (jediný uhlovodík s jedním atomem uhlíku), musí tedy obsahovat celkem čtyři substituenty. Čtvrtým substituentem bude tedy chlor, který se vždy musí dopočítat. Podle chemického názvosloví bude tedy freon R 13 odpovídat chlortrifluormethanu.

Pokud freon obsahuje brom, používá se písmeno B uvedené odděleně vpravo s číslem udávající počet bromem nahrazených atomů vodíků. Např. halon R13B1 je bromtrifluormethan. U nenasycených freonů se používá čtvrté číslo vlevo, které udává počet dvojných vazeb. Např. R 1113 je chlortrifluorethen. U cyklických freonů se před číslovkou píše písmeno C.

Pro hasební prostředky byla vyvinuta tzv. **halonová notace**. Spočívá ve slově halon a následujícími čtyřmi čísly, které udávají počet atomů uhlíku, fluoru, chloru a bromu, a to v uvedeném pořadí. Např. halon-2402 odpovídá vzorci $C_2F_4Br_2$ tedy dibromtetrafluorethanu. Pokud je substituce nesymetrická, používá se označení *a, b* a *c*.

V komplikovanějších případech, kdy je možný větší počet izomerů obě uvedené notace selhávají a nejsou jednoznačné.

Tab. 8.1. Příklady notací freonů a halonů.

Chemický název	Označení
bromchlordifluormethan	Halon-1211
bromtrifluormethan	Halon- 1301
trichlorfluormethan	R 11
pentachlorfluorethan	R 111
dichlorfluormethan	R 21
chlordifluormethan	R 22
trichlorfluorethan	R 131
dichlorfluorethan	R 141
pentachlorfluorpropan	R 231

Freony jsou látky chemicky stabilní. Jejich slabým místem z hlediska ozonové vrstvy je pevnost kovalentních vazeb C – Cl a C – Br. Jedná se o vazby s relativně nízkými disociačními energiemi, zatímco disociační energie vazby C – F je větší. V následující tabulce jsou demonstrovány disociační energie vazeb, a současně maximální vlnová délka elektromagnetického záření, které má podle Planckova zákona ještě dostatečnou energii potřebnou k rozštěpení vazby.

Tab. 8.2. Pevnost vazby mezi uhlíkem a halogeny. Zdroj: Greenwood a Earnshaw, 1993.

sloučenina	disociační energie vazby	λ postačující k rozštěpení vazby
$CH_3 - H$	$435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	275 nm
$CF_3 - F$	$515 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	232 nm
$CCl_3 - Cl$	$295 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	405,8 nm
$CBr_3 - Br$	$235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	509 nm

Uvedená tabulka demonstuje skutečnost, že vazba mezi uhlíkem a bromem resp. chlorem může být disociována fotony elektromagnetického záření s vyšší vlnovou délkou než vazba mezi uhlíkem a fluorem.

Příkladem je reakce 8.10, obecně dojde k reakcím



resp.



Vzniklé radikály chloru nebo bromu vstupují do reakcí uvedených v části 7.2 a vedou v konečném důsledku ke snižování koncentrace ozonu.

Z hlediska ozonové vrstvy charakterizuje každý freon ukazatel označovaný jako „**potenciál ničení ozonu**“ (ODP – Ozone Depletion Potencial). Je definován jako změna koncentrace ozonu vyvolaná jednotkou emise konkrétního freonu, přičemž ODP freonu CFC 11 je roven 1 (Moldan, 2009).

Tab. 8.3. Příklady ODP vybraných freonů a halonů (Lippert, 1995).

Označení	Chemický vzorec	ODP
Halon 1211	CF ₂ BrCl	3
Halon 2402	C ₂ F ₄ Br ₂	6
Halon 1301	CF ₃ Br	10
HCFC 31	CH ₂ FCI	0,02
HCFC 141	C ₂ H ₃ FCI ₃	0,005 – 0,07
HCFC 271	C ₃ H ₆ FCI	0,001 – 0,03

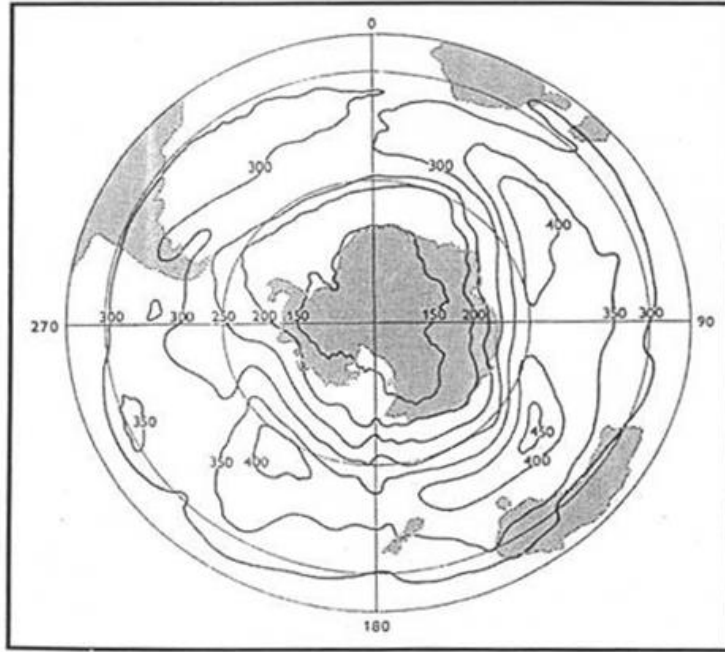
Tabulka současně demonstuje, že úplně halogenované uhlovodíky („tvrdé freony“) vykazují obvykle větší schopnost ničení ozonu než uhlovodíky halogenované jen částečně („měkké freony“).

Ukazatel ODP se získává buď modelovými výpočty, které vycházejí ze znalostí kinetiky fotochemických dějů odehrávajících se v podmínkách stratosféry (teplota a tlak), nebo se měří experimentálně ve speciálních komorách, které umožňují nastavení stratosférických podmínek. Ukazatele se stále upřesňují.

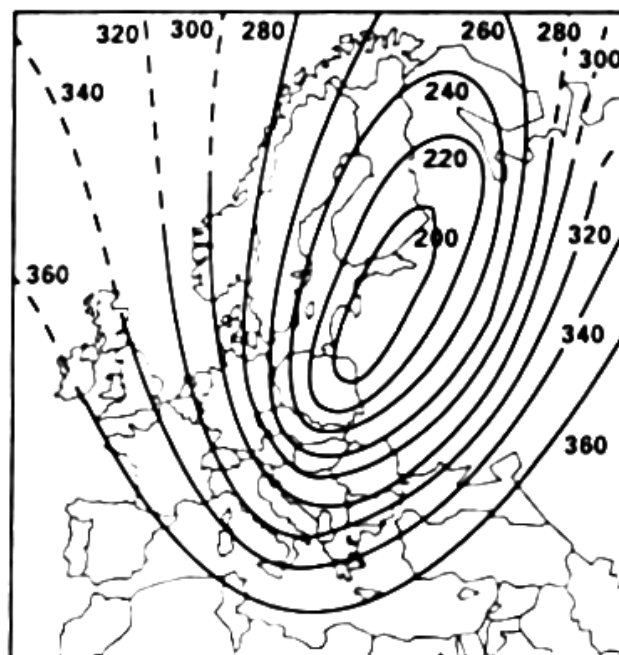
8.7 Úbytek ozonu

V části 7.2 byl vysvětlen mechanismus narušení rovnovážné koncentrace ozonu ve stratosféře. Úbytek koncentrace ozonu byl opakovaně prokázán v řadě období a je demonstrován na následujících obrázcích.

Obrázky dokumentují situaci, která se objevuje ve vyšších zeměpisných šířkách a která bývá označována pojmem „**ozonová díra**“. Uvádí se, že pojmem ozonová díra se rozumí zeslabení ozonové vrstvy o více, než představuje 50% průměrných hodnot ozonu. I když na obrázku 8.8 nebylo dosaženo 50% hodnot z maximálních hodnot, bezpochyby jde o výrazné zeslabení ozonové vrstvy.

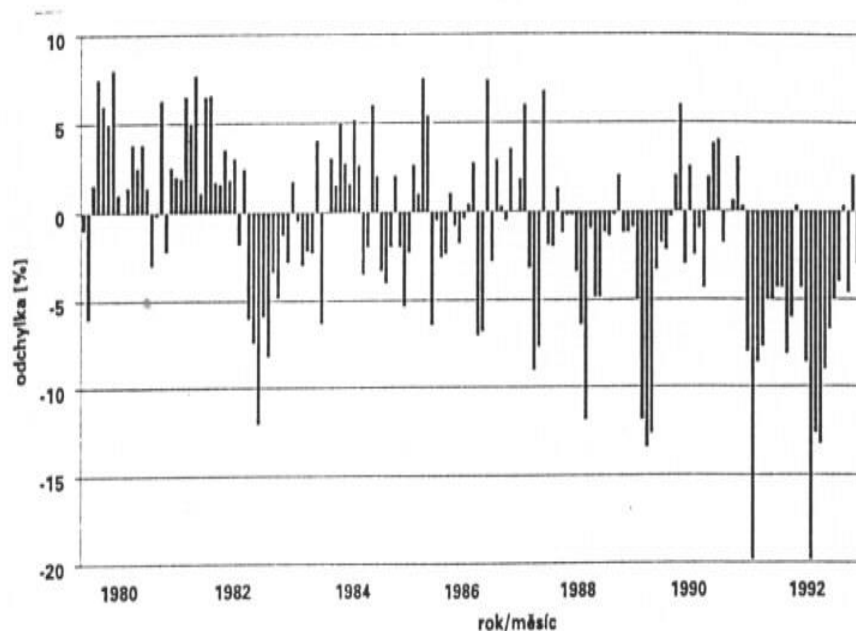


Obr. 8.6. Geografické rozložení celkového množství ozonu nad jižní polokoulí. Ozonová díra dne 5. 10. 1987. Zdroj: Stolarski, 1988.



Obr. 8.7. Anomální pokles celkového ozonu nad Evropou 28. 1. 1992 v Dobsonových jednotkách. Zdroj: Životní prostředí – Ročenka 1991, MŽP ČR a ČEÚ, Praha 1992.

Situace v České republice je doložena na následujícím obrázku.



Obr. 8.8. Odchylky celkového obsahu ozonu od dlouhodobého průměru v Hradci Králové. Odchylky jsou uvedeny v % od dlouhodobého průměru za roky 1962 až 1990. Podle ČHMÚ.

Obr. 8.8 zachycuje data z observatoře ČHMÚ v Hradci Králové. Výrazné snížení množství ozonu v letech 1982 – 83 a 1992 – 93 je vyvoláno patrně erupcí sopek El – Chicon (Mexiko 1982) a Pinatubo (Filipiny 1991). Z obrázku je zřejmé, že zhruba od roku 1985 převládají záporné odchylky od průměrných hodnot.

8.7.1 Souvislost mezi úbytkem stratosférického ozonu a růstem intenzity UV záření

Intenzita UV záření na povrchu Země závisí nejen na celkovém množství ozónu v atmosféře, ale i na:

- ročním období,
- meteorologických podmínkách a
- stavu znečištění atmosféry.

Vliv ročního období je zcela zřejmý, protože intenzita slunečního záření a tudíž i intenzita UV složky slunečního záření je záležitostí ročního období. Bylo prokázáno (Tsay a Stamnes, 1992), že oblaka typu *stratus* chrání před zářením UV – B, nikoliv však oblaka typu *cirrus*. Troposférické aerosoly (smogové situace) zhoršují průnik záření UV – B, stratosférické aerosoly naproti tomu průnik zlepšují vlivem rozptylu a šíření rozptýleného záření. Dlouhodobá měření v Soluni (Thessaloniké) v Řecku (Bais a kol., 1993) však prokázala, že vliv úbytků ozonu je větší než vliv oblačnosti a vliv aerosolů obsahujících síru.

Uvádí se, že při poklesu celkového ozonu z 350 D. U. na 250 D. U. dojde na 70° s.š. ke vzrůstu intenzity UV – B záření na hladině oceánu o 36 %, v hloubce 10 m potom ke vzrůstu o 19 % (Lašťovička v monografii Lippert, 1995). Uvádí se dále, že pokles množství ozonu o 1 % způsobí navýšení UV – B záření o 1,5 až 1,7 %. (Madronich, 1992).

8.8 Dochází k obnově ozonové vrstvy?

Poškození ozónové vrstvy a s tím související nárůst intenzity ultrafialového záření bylo popsáno v předcházejících částech 7,8 a 9. Nebezpečí, která z těchto jevů vyplynula, byla natolik zřejmá, že v průběhu osmdesátých let minulého století se zejména v rámci UNEP (United Nations Environment Programme) rozšířily aktivity směřující k omezení výroby a spotřeby freonů. Tyto aktivity nakonec vedly k uzavření Vídeňské úmluvy (22. 3. 1985 UNEP: Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer), Montrealského protokolu (UNEP: Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, September 16, 1987, český překlad – Montrealský protokol. Zpravodaj MŽP ČR 3,17 (1993); 4,18 (1993); 5,17 (1993)) a Londýnského dodatku (1990) a Kodaňského dodatku (1992). Montrealský protokol včetně dodatků podepsalo 188 zemí a v konečném důsledku to znamenalo postupné omezování výroby a spotřeby látek ohrožujících ozonovou vrstvu.

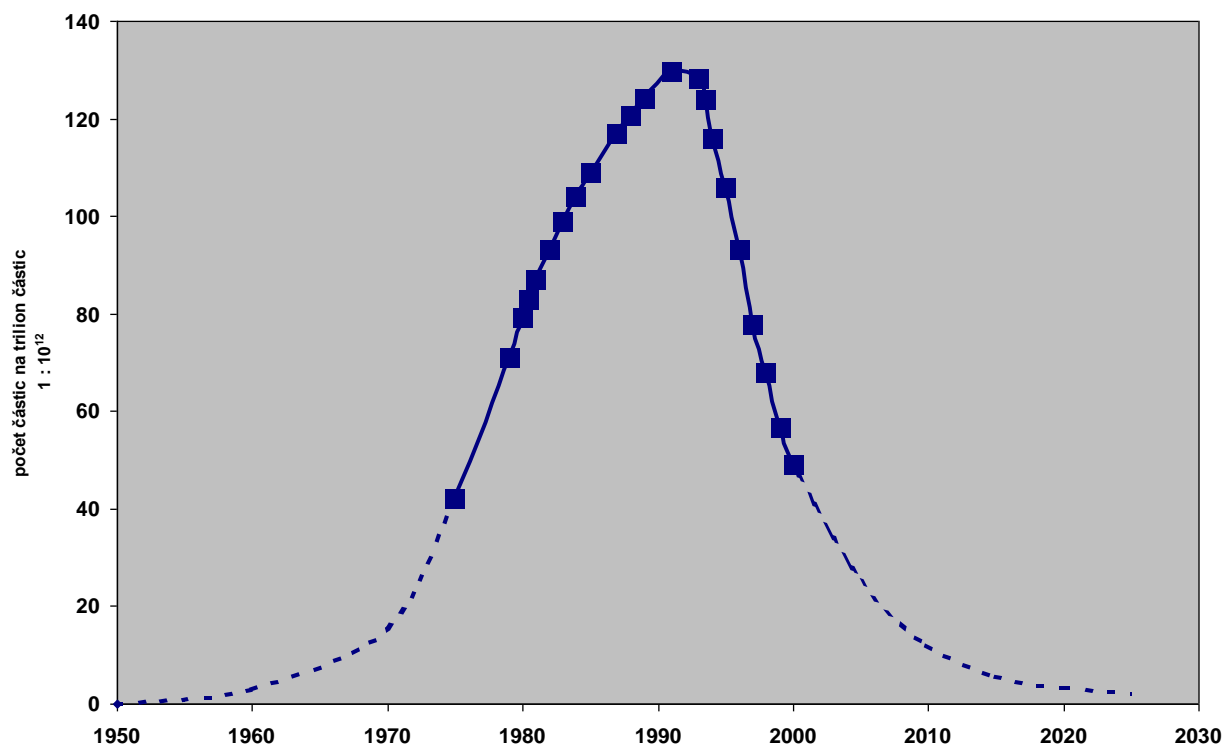
ČR je jedním ze signatářů Montrealského protokolu včetně dodatků, a postupné omezování výroby, dovozu a vývozu látek ohrožujících ozonovou vrstvu bylo ošetřeno zákonem č. 86/1995 (Zákon o ochraně ozonové vrstvy Země). Jediným výrobcem freonů v ČR byla Spolchemie, Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s. v Ústí nad Labem. Útlum výroby ve Spolchemii vypadal takto:

Tabulka 8.4. Srovnání povolené a skutečné výroby freonů v ČR. (Řeháček, 1998)

rok	Povolená výroba (t/rok)	Skutečná výroba (t/rok)
1986	2006	2006
1990	2006	1978
1992	2006	1708
1994	501,5	391,9
1996	0	0

Vzhledem k tomu, že k poklesu výroby a spotřeby látek ohrožujících ozonovou vrstvu se zavázala převážná většina zemí, mělo by být jen otázkou času, kdy se koncentrace těchto látek v ovzduší začne snižovat (pokud ovšem mezinárodní dohody budou i nadále dodržovány). Pokles koncentrace látek ničících ozonovou vrstvu byl na některých observatořích skutečně pozorován. Jako příklad je uvedena změna koncentrací některých freonů na následujících obrázcích.

Jak je zřejmé z obrázku 8.10, byl pokles koncentrace CH_3CCl_3 v atmosféře v průběhu devadesátých let minulého století zcela evidentní, U některých freonů je doložitelné, že dochází k zastavení růstu koncentrace, i když k výraznému poklesu zatím nedošlo. To je příklad trichlofluormethanu, jehož naměřené koncentrace jsou uvedeny na obrázku 8.11.

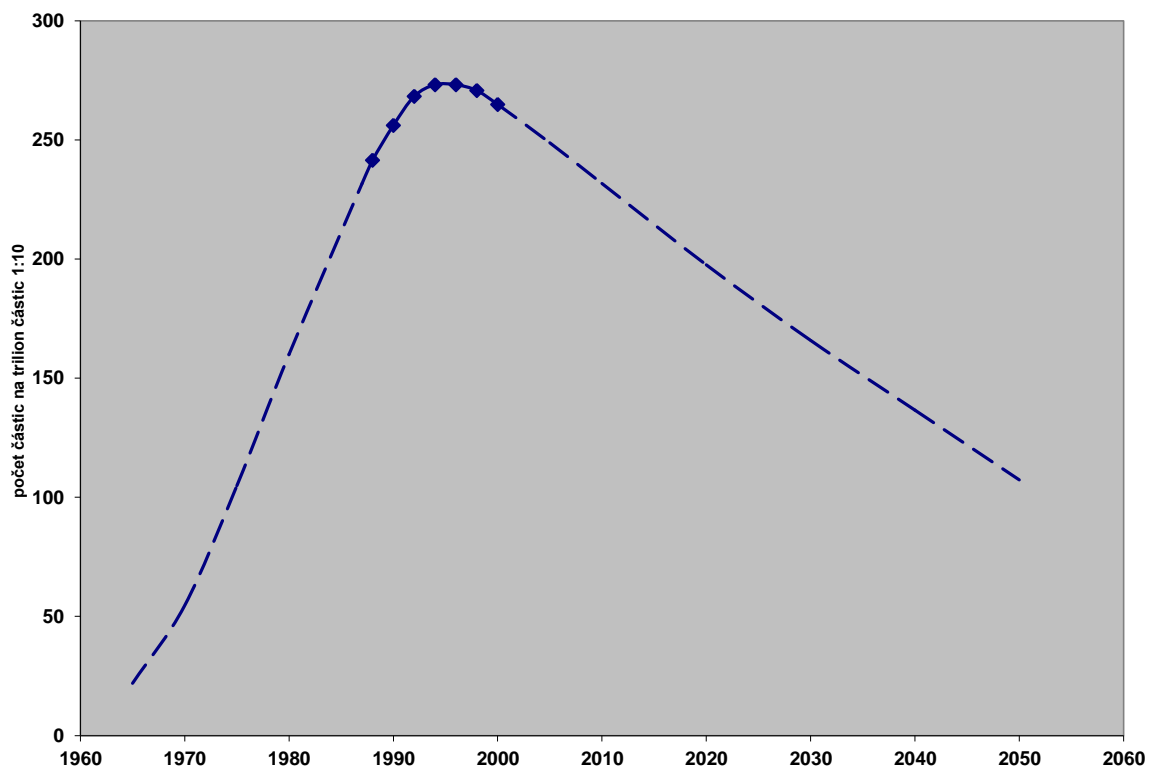


Obr. 8.10. Změna koncentrace freonu CH_3CCl_3 v atmosféře v letech 1980 až 2000. Čárkovaná křivka znázorňuje odhad předcházejících a budoucích let. Zdroj: Vaníček, 2005.

Zatímco u výše uvedených příkladu je možné konstatovat evidentní pokles koncentrace nebo zastavení růstu koncentrace, u řady freonů lze mluvit pouze o zpomalení růstu koncentrace (např. halon 1211 nebo halon 1301). Nicméně je možné předpokládat, že pokud budou dohody o omezování výroby a spotřeby látek ohrožujících ozonovou vrstvu dodržovány i nadále, dojde po dostatečně dlouhé době k odstranění všech freonů z atmosféry.

Postupné odstraňování látek ohrožujících ozonovou vrstvu z atmosféry by nemělo být automaticky ztotožňováno s obnovou ozonové vrstvy. Jednak dosud nedošlo k odstranění všech freonů z atmosféry, jednak i ustavení přirozené rovnováhy mezi reakcemi vzniku a zániku ozonu (bez účasti freonů) vyžaduje určitou dobu. O tom, zda dochází k obnově ozonové vrstvy je však možné se přesvědčit pouze přímým měřením množství ozonu v atmosféře. Množství ozonu v atmosféře se proměřuje systematicky a celosvětově, veškerá data jsou soustředěována ve Světovém ozonovém datovém centru Světové meteorologické organizace v Torontu (Vaníček, 2005). Data jsou volně k dispozici na adrese http://www.woudc.org/index_e.html. Každé čtyři roky je vydáván souhrn „Ozone Assessment“. Podle současných znalostí lze tvrdit, že dochází ke stagnaci úbytku ozonu, ale

obnova ozonové vrstvy dosud nenastala. Stále trvá rozdíl v úbytku ozonové vrstvy na



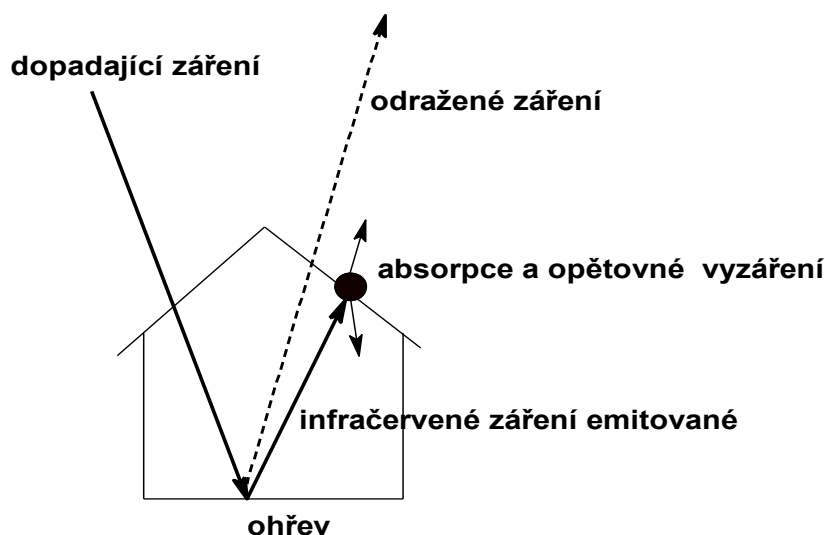
Obr. 8.11. Změna koncentrace freonu CCl_3F v atmosféře v letech 1980 až 2000. Čárkovaná křivka znázorňuje odhad předcházejících a budoucích let. Zdroj: Vaníček, 2005.

severní a jižní polokouli (relativní úbytek ozonu na jižní polokouli je vyšší než na severní polokouli). Předpokládá se, že první důkazy o obnově ozonové vrstvy budou prokazatelné po roce 2010.

9. Skleníkový efekt a globální oteplování

9.1. Princip skleníkového efektu

Vysvětlení skleníkového efektu lze objasnit na příkladu fungování skleníku. Na obr. 9.1 je znázorněn skleník, na který dopadá sluneční záření. Sluneční záření prochází sklem a dopadá na povrch půdy ve skleníku. Částečně se odráží a částečně je sluneční záření půdou pohlcováno. Odražené záření je z hlediska rozsahu vlnových délek totožné se zářením vstupujícího do skleníku a proto prochází sklem mimo prostor skleníku. Tok energie záření pohlceného půdou (tj. množství energie pohlcené jednotkou plochy za jednotku času), musí být stejné, jako je tok energie záření, které půda vyzařuje (viz dále část „Záření absolutně černého tělesa“). Vyzařované, jinak řečeno emitované záření, má však jiný rozsah vlnových délek, než mělo záření dopadající na povrch půdy ve skleníku. Jedná se o **záření infračervené**, které sklo nepropustí. Sklo záření absorbuje, ohřívá se a vydává opět infračervené záření a to dovnitř skleníku i mimo skleník.



Obr. 9.1. Schematické znázornění funkce skleníku.

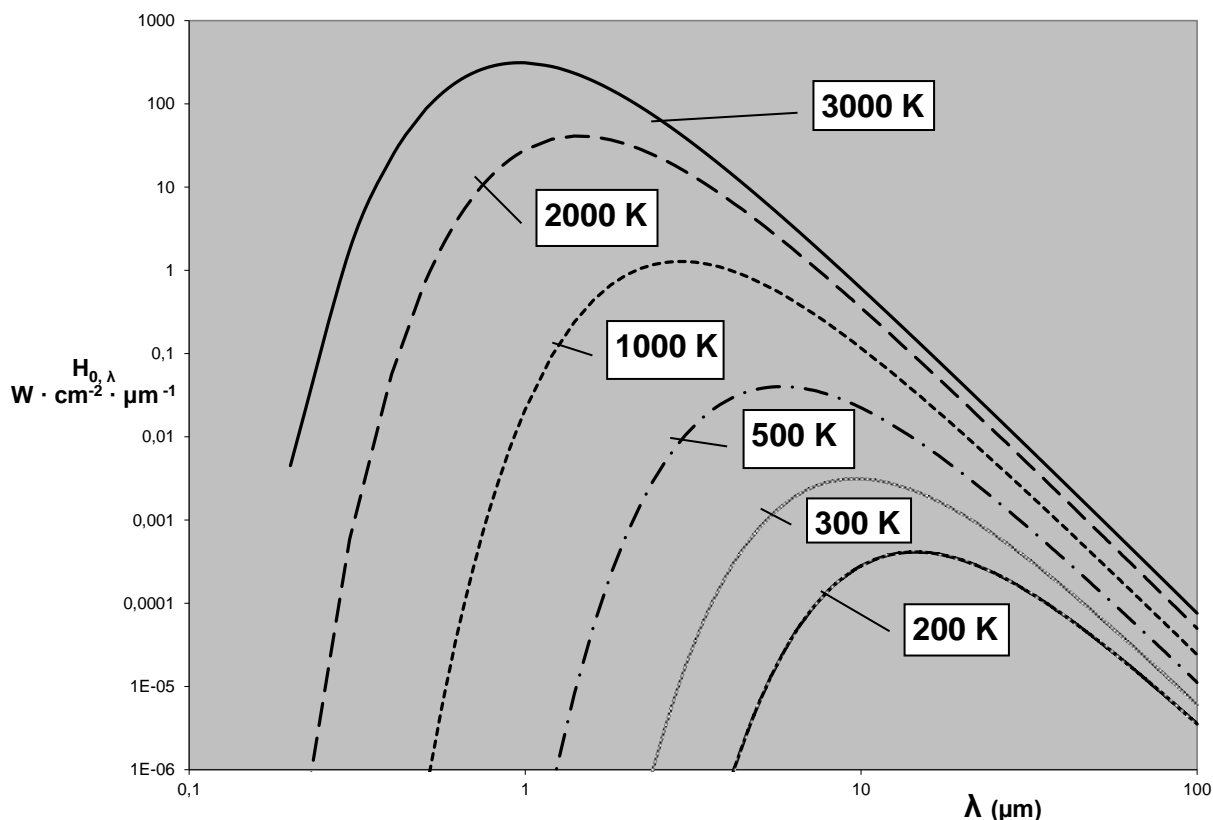
Stejný efekt se odehrává i na Zemi. Sluneční záření dopadá na Zemi, částečně se odráží a částečně se pohltí. Pohlcené záření Země vyzařuje formou infračerveného záření. Funkci skla ve skleníku přejímají skleníkové plyny, které infračervené záření pohlcují a opět vyzařují. Uvedený popis je poněkud zjednodušující. Nejedná se pouze o odraz od zemského povrchu, ale dopadající záření se odráží i od atmosféry, atmosféra také určité množství dopadajícího záření pohlcuje. Infračervené záření proto vyzařuje i atmosféra. Z hlediska pojmů používaných ve fyzice se Země chová jako šedé těleso, které část záření odráží a část pohlcuje, na rozdíl od těles dokonale černých, která všechno záření pohlcují, nebo těles dokonale bílých, která všechno záření odráží.

9.2 Záření absolutně černého tělesa

K vysvětlení jevů spojených s absorpcí a s vyzařováním elektromagnetického záření definuje fyzika absolutně černé těleso jako těleso, které všechno záření na něj dopadající absorbuje. Absorbované záření vede k růstu teploty tělesa a k vyzařování elektromagnetického záření. Ustavuje se energetická rovnováha, kdy absorbovaná energie elektromagnetického záření pohlcená jednotkou plochy za jednotku času ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$) je stejná jako energie vyzářená jednotkou plochy za jednotku času. Energie vyzářená jednotkou plochy absolutně černého tělesa za jednotku času, vztažená na nekonečně úzký interval vlnových délek λ až $\lambda+d\lambda$ (rozmezí vln, jimiž byla energie vyzářena), $H_{0,\lambda}$, je dána **Planckovou rovnicí**

$$H_{0,\lambda} = c^2 h \frac{2\pi}{\lambda^5 (e^{ch/k\lambda T} - 1)} \quad 9.1,$$

kde veličina $H_{0,\lambda}$ se nazývá spektrální hustota vyzařování (jednotka použitá v grafu na obr. 9.2 je J za s (tj. W) na cm^2 vyzářující plochy a na μm šířky intervalu vlnových délek), c je rychlost světla ($2,9980 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), h je Planckova konstanta ($6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), k je Boltzmanova konstanta ($1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), λ je vlnová délka (m) a T je absolutní teplota (K). Na obrázku 9.2 je graficky znázorněna závislost $H_{0,\lambda}$ na λ , daná rovnicí 9.1 pro zvolené teploty.



Obr. 9.2. Znárodnění Planckova vyzařovacího zákona pro absolutně černé těleso. Na ose Y je uvedeno množství vyzářené energie ve W z jednoho cm^2 (tedy v J za sekundu z jednoho cm^2) odpovídající vlnové délce uvedené na ose X v μm .

Celková energie vyzářená jednotkou plochy absolutně černého tělesa za jednotku času elektromagnetickými vlnami všech vlnových délek, H_0 , se získá součtem (matematicky

integrací) veličiny $H_{0,\lambda}$ pro všechny nekonečně úzké intervaly vlnových délek (přes celou osu λ) a představuje plochu pod každou křivkou. Je dána **Stefanovým – Boltzmanovým vztahem**

$$H_0 = \sigma \cdot T^4 \quad 9.2,$$

kde veličina H_0 se nazývá intenzita vyzařování (jednotka $W \cdot m^{-2}$), σ je Stephanova – Boltzmanova konstanta ($5,6703 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$) a T je absolutní teplota (K).

Energie vyzářená jednotkou plochy za jednotku času, resp. intenzita vyzařování absolutně černého tělesa, závisí jen na teplotě černého tělesa. Z obrázku 9.2 je zřejmé, že při teplotách běžných na Zemi (uvažujte křivku odpovídající hodnotě 300 K) je většina emitovaného záření v infračervené oblasti.

9.3 Země a skleníkový efekt

Jak již bylo řečeno, Země se chová jako šedé těleso, které část slunečního záření odráží a část pohlcuje. Poměr intenzity odraženého slunečního záření k intenzitě dopadajícího slunečního záření se nazývá **zemské albedo**, a má hodnotu přibližně 0,3. Většinou se označuje řeckým písmenem α . Jedná se o průměrnou hodnotu. Platí samozřejmě, že plocha pokrytá sněhem odráží více než 30 % intenzity dopadajícího záření, tmavší půdy odráží méně. Na Zemi dopadá sluneční záření s intenzitou **1370 $W \cdot m^{-2}$** . Uvedená hodnota intenzity slunečního záření se nazývá **solární konstanta**. Intenzita slunečního záření dopadajícího na Zemi je však využita pouze z jedné čtvrtiny. Jde o vliv rotace (pouze polovinu dne na Zem dopadá sluneční záření), a o vliv přepočtu dopadajícího světla na polokulovitý povrch. Intenzita slunečního záření dopadající na $1 m^2$ Země je proto v průměru $343 W \cdot m^{-2}$. Z této hodnoty se 30 %, tedy zhruba $103 W \cdot m^{-2}$, odráží, zbývající část, tedy $240 W \cdot m^{-2}$, Země absorbuje. Znázornění popsané bilance je uvedeno na obr. č. 9.3.

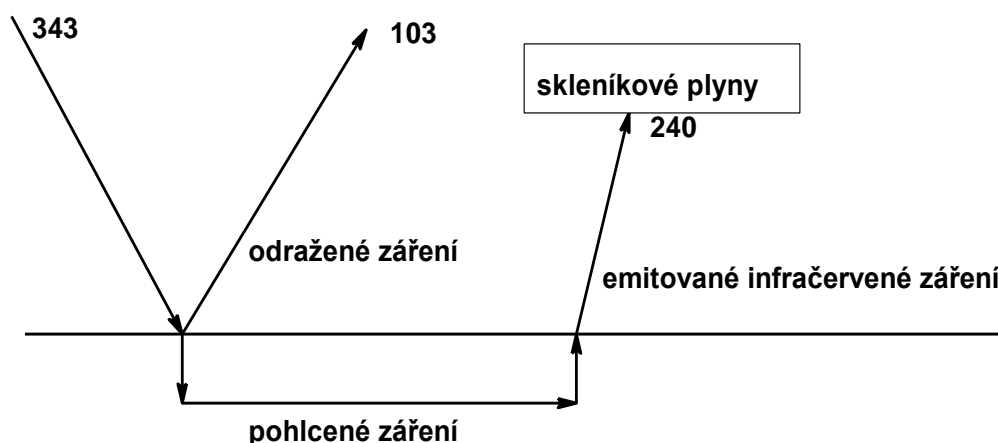
Podle předcházející části 9.2 (Záření absolutně černého tělesa) musí být množství energie pohlcené plochou $1 m^2$ za jednu vteřinu $E_{pohl.}$ rovno množství energie vyzářené plochou $1 m^2$ za jednu vteřinu $E_{vyz.}$. Množství energie vyzářené plochou $1 m^2$ za jednu vteřinu $E_{vyz.}$ je přítom dáno rovnicí 9.2. Potom platí, že

$$E_{pohl.} = E_{vyz.} \quad 9.3,$$

$$\frac{1}{4} \cdot (1 - \alpha) \cdot 1370 = \sigma \cdot T^4 \quad 9.4.$$

Po dosazení za Stephanovu – Boltzmanovu konstantu $5,6703 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$ a za $\alpha = 0,3$ vyjde $T = 255,11 K$ tj. $-18,04 ^\circ C$. Znamená to, že průměrná teplota na Zemi by měla být zhruba $-18^\circ C$, avšak průměrná teplota na Zemi je $15 ^\circ C$ (někdy se uvádí $14 ^\circ C$). Rozdíl $33 ^\circ C$ je způsoben tím, že výpočet s využitím Stefanova Boltzmanova zákona nepočítá s přítomností atmosféry tj. s přítomností skleníkových plynů.

V následující tabulce 9.1 je uvedeno porovnání teplot vypočtených podle Stefanova – Boltzmanova zákona (rovnice 9.4) s teplotami, které jsou na Zemi a dalších dvou planetách sluneční soustavy – na Venuši a na Marsu. Současně je uvedeno složení atmosféry na planetách. Při výpočtu teploty podle Stefanova – Boltzmanova zákona se vychází ze vztahu $T = [S \cdot (1 - \alpha) / (4 \cdot \sigma)]^{1/4}$. Při výpočtu se vycházelo ze solárních konstant pro dané planety a hodnot albeda pro tyto planety. Uvedené konstanty jsou pro každou planetu jiné.



Obr. 9.3. Bilance energie záření dopadajícího, odraženého, pohlceného a emitovaného. Energii záření je uvedena v J vztážených na 1 m² za 1 vteřinu.

Tabulka 9.1. Porovnání teplot vypočtených podle Stefanova Boltzmanova zákona (bez skleníkového efektu) se skutečnými teplotami na Venuši, Zemi a Marsu, Zdroj: Houghton, 1998; www.cs.wikipedia.

	Bez skleníkového efektu	Skutečná teplota	Atmosféra (celkový tlak, obsah CO ₂)
Venuše	-24,0 °C	460 °C	9,3 MPa, 96,4 % CO ₂
Země	-18,04 °C	15 °C	101,3 kPa, 380 ppm CO ₂
Mars	-57 °C	- 47 °C	516 Pa, 95,3 % CO ₂

První pozorování jevu souvisejícího se skleníkovým efektem bylo pozorování E. Mariotteho, francouzského fyzika (17 st.), který zjistil, že sluneční světlo prochází sklem, ale „teplo ohně“ (tedy infračervené záření) nikoliv. V roce 1761 Horace-Bénédict de Saussure zjistil, že teploměr pod sklem v černé krabici ukazuje vyšší teplotu než teploměr mimo krabici. Známý francouzský fyzik a matematik J. Fourier (1824) spočítal, že Země by byla mnohem chladnější, kdyby neměla atmosféru a S. Arrhenius již v roce 1896 mluvil o skleníkových plynech, zejména o CO₂ a odhadl jejich vliv na průměrnou teplotu Země.

9.4 Skleníkové plyny

Skleníkové plyny jsou ty plyny v atmosféře, které jsou schopny absorbovat infračervené záření. Mezi **přírodní skleníkové plyny** patří **vodní pára, oxid uhličitý, methan, oxid dusný a ozón**. Mezi látky absorbující infračervené záření a vyskytující se v atmosféře patří i amoniak, oxid dusičitý, kyselina dusičná a oxid siřičitý, jejich vliv ve srovnání s předcházejícími plyny je však malý, proto se většinou neuvádí. Mezi skleníkové plyny patří i další plyny, vyskytující se v atmosféře výhradně díky lidské činnosti, a to jsou některé **freony**, např. CCl₃F, CCl₂F₂, někdy se také uvádí **fluorid sírový SF₆**.

Vlastnosti nejdůležitějších skleníkových plynů jsou popsány v tabulce 9.2. V tabulce uvedené koncentrace odpovídají datu citovaného zdroje. V současnosti se uvádí např. koncentrace CO₂ 380 ppm (v/v). Ukazatel GWP (z anglického *Global* nebo *Greenhouse Warming Potential* – schopnost globálního oteplování) byl zaveden pro celkové posouzení účinku emise skleníkového plynu v rozmezí časového horizontu. Výpočet ukazatele GWP se provádí pro různé časové horizonty (20, 100 nebo 500 let) a vychází i z časové závislosti podílu původně emitovaného množství skleníkového plynu, které je v daném čase v atmosféře aktivní. Jedná se o ukazatele relativní, vztážené na referenční skleníkový plyn, kterým je CO₂.

Hodnota ukazatele GWP pro oxid uhličitý je tudíž 1. Hodnoty ukazatele GWP pro další skleníkové plyny se v literatuře často liší, nikoliv však zásadním způsobem.

Tabulka 9.2. Základní charakteristiky skleníkových plynů. Zdroj: Jech, 1996.

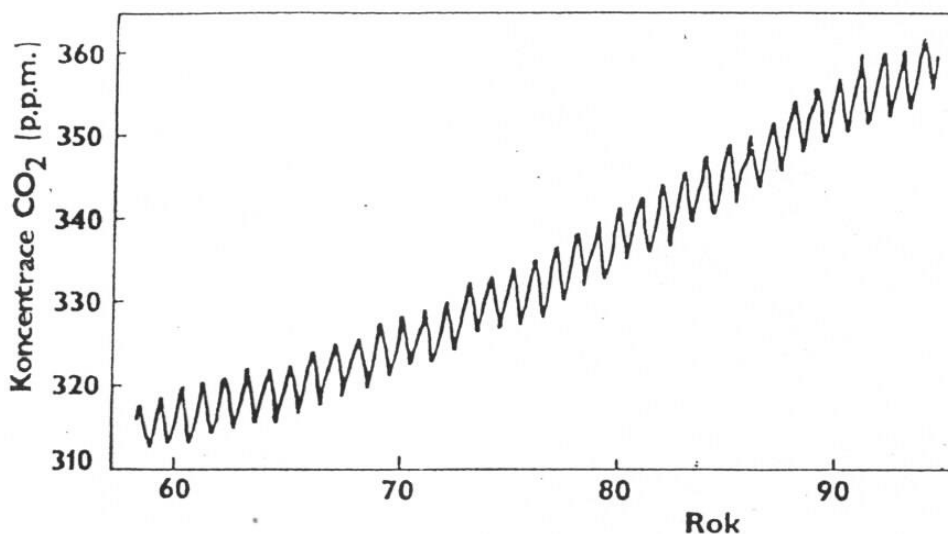
Plyn	Koncentrace v před-industriálním období	Současná koncentrace	Růst (% · rok ⁻¹)	Doba života (roky)	GWP
CO ₂	280 ppmv	356 ppm(v/v)	0,5	7	1
CH ₄	0,8 ppmv	1,7 ppm(v/v)	1	10	11
N ₂ O	275 ppbv	311 ppb(v/v)	0,25	120	170
O ₃	10 ppbv	25 ppb(v/v)	1	-	-
CCl ₃ F	-	280 ppt(v/v)	3	50	3400
CCl ₂ F ₂	-	500 pptv	3,4	110	7100

Vodní pára

Vodní pára je nejrozšířenějším skleníkovým plynem, její obsah v atmosféře je značně proměnný. Globální oteplování povede k růstu celkového množství vodních par v atmosféře. Jedná se o tzv. „pozitivní zpětnou vazbu“ (rostoucí množství vodních par v atmosféře způsobuje další oteplování). Nepředpokládá se, že antropogenní emise vody jsou významným příspěvkem ke globálnímu oteplování.

Oxid uhličitý

Představu o růstu obsahu oxidu uhličitého v atmosféře lze získat z biogeochemických cyklů uhlíku (viz část 2.2). Z antropogenních vstupů, vedoucích ke zvyšování obsahu oxidu uhličitého v atmosféře převažuje spalování fosilních paliv, které se odhaduje na $6,0 \pm 0,5 \text{ Pg} \cdot \text{rok}^{-1}$, a vypalování lesů (odhad $1,6 \pm 1,0 \text{ Pg} \cdot \text{rok}^{-1}$). Částečná kompenzace postupného nárůstu obsahu CO₂ v atmosféře nastane zvýšením jeho rozpouštění v oceánech (roste totiž parciální tlak CO₂) a rostoucí asimilací v rostlinách. Nicméně o nárůstu obsahu oxidu uhličitého v atmosféře v posledních desetiletích není pochyb, jak dokladuje následující obrázek 9.4.



Obr 9.4. Změny koncentrací CO₂ během čtyř desetiletí minulého století podle měření na stanici Mauna Loa (Havajské ostrovy). Zdroj: Houghton, 1998.

Methan

V atmosféře je podle odhadů 5 000 Tg methanu ($T = 10^{12}$). Za nejdůležitější zdroje methanu se považují

- anaerobní procesy v mokřinách,
- produkce v žaludcích přežvýkavců,
- úniky z oceánů a termišť,
- antropogenní činnost, zejména těžba a užití fosilních paliv, vznik plynu na skládkách a spalování biomasy.

K úbytku methanu z atmosféry dochází zejména reakcí methanu s radikály $\bullet\text{OH}$. Uvádí se, že množství methanu vstupujícího do atmosféry činí $552 \text{ Tg} \cdot \text{rok}^{-1}$, zatímco úbytek (často se používá termín propady) methanu činí $512 \text{ Tg} \cdot \text{rok}^{-1}$.

Oxid dusný

Oxid dusný vzniká v atmosféře zejména

- biologickými pochody v půdě v množství $4 \text{ Tg} \cdot \text{rok}^{-1}$ (přepočteno na elementární dusík) a v oceánech v množství $3 \text{ Tg} \cdot \text{rok}^{-1}$,
- antropogenní činnost - obdělávání půdy ($5,7 \text{ Tg} \cdot \text{rok}^{-1}$),
 - spalování biomasy,
 - chemický průmysl (výroba kyseliny adipové a dusičné) a
 - nedokonale fungující katalyzátory (místo přeměny na N_2 dochází k přeměně na N_2O).

K úbytku oxidu dusného dochází zejména fotochemickým odbouráváním prostřednictvím UV záření nebo reakcí s atomárním kyslíkem podle rovnic



a



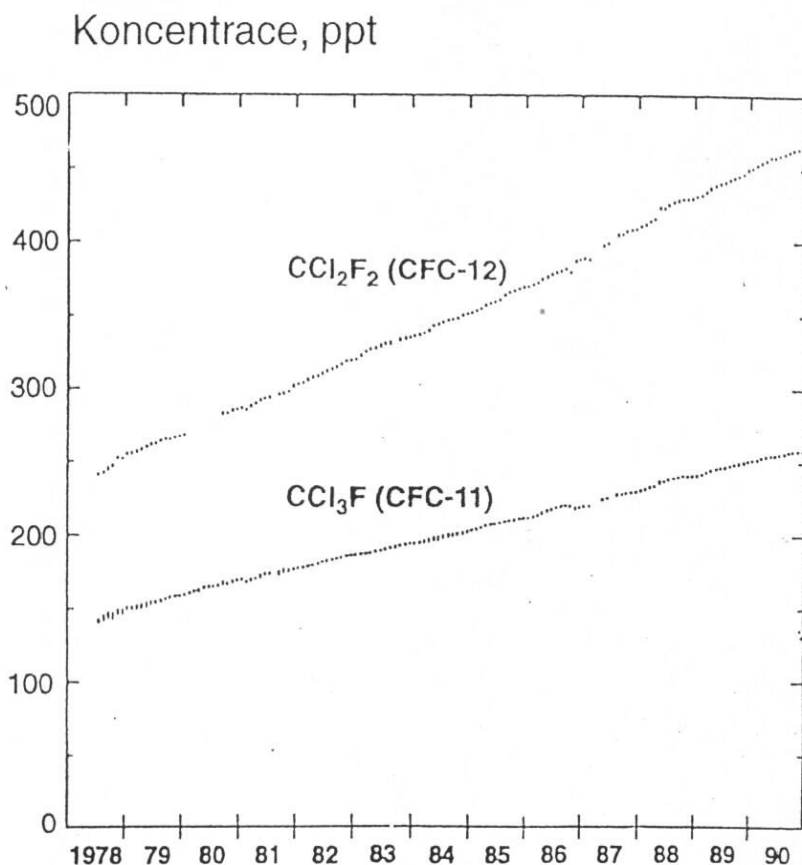
Rozdíl mezi množstvím oxidu dusného (v přepočtu na elementární dusík) vstupujícího do atmosféry a množstvím odcházejícího z atmosféry činí zhruba $3,9 \text{ Tg} \cdot \text{rok}^{-1}$.

Ozon

Ozon byl probrán v předcházejících částech. Byla diskutována problematika ozonu v troposféře, tj. zejména problematiky fotochemického smogu, kde dochází ke zvyšování koncentrace ozonu. Naproti tomu v předcházející osmé části byla diskutována problematika ozonové vrstvy, kdy může docházet k úbytku množství ozonu.

Freony

Freony na rozdíl od dosud probíraných přirozených skleníkových plynů jsou látky dostávající se do atmosféry výhradně antropogenní činností. Systém jejich pojmenování, použití a konec konců i důsledky jejich použití byly probrány v předcházející osmé části o ozonové vrstvě. Nárůst jejich koncentrace v atmosféře je zřejmý z obr. 9.5. Obrázek znázorňuje nárůst koncentrace dvou běžných freonů v osmdesátých letech minulého století, kdy používání freonů dosáhlo maxima.



obr. 9.5. Růst koncentrací freonů 11 a 12 v atmosféře na konci sedmdesátých a osmdesátých letech minulého století. Zdroj: Jech, 1996.

9.5 Oteplování Země

Problematika oteplování Země (globálního oteplování) resp. problematika změny klimatu patří k tématům velice často diskutovaným a to nejen v odborné veřejnosti, ale i v médiích. Je proto vhodné nejprve upozornit na některé základní pojmy.

- Oteplováním se rozumí zvyšování teploty. Aby se jednalo o globální oteplování, musí se jednat o dlouhodobější zvyšování průměrné teploty na rozsáhlém území resp. na celé Zemi.
- Pokud mluvíme o oteplování, potom bychom měli dodat, že se jedná o oteplení ve srovnání s konkrétním časovým obdobím, např. že srovnáváme teplotu v Evropě v posledních 70 letech s teplotou v době tzv. „Malé doby ledové“ (přibližně v letech 1 600 až 1720).
- Pokud mluvíme o změnách klimatu, nemluvíme o změně počasí. Počasí je definováno jako „stav atmosféry charakterizovaný souhrnem hodnot všech meteorologických prvků a atmosférickými jevy v určitém místě a čase“, zatímco klima je „dlouhodobý charakteristický režim počasí“.

Měření teploty se provádí zhruba 150 let, přitom platí, že čím starší data, tím jsou data méně přesná. K získání dat o průměrné teplotě je třeba husté sítě meteorologických stanic, která v minulosti neexistovala. Nejpřesnější údaje o teplotě lze získat měřením teploty ze satelitů v troposféře, které se provádí od roku 1978. Jedná se o radiační měření teploty, kdy se měří intenzita infračerveného záření o různých vlnových délkách vyzařovaného Zemí (viz

část 9.2, „Záření absolutně černého tělesa“). Teploty stanovené z družicových měření mají přesnost 0,03 °C. Vypočtená teplota je však závislá na použitém matematickém modelu.

Údaje o teplotě pro doby, kdy se přímé měření teploty neprovádělo, se získávají z tzv. **proxy měření**, mluvíme potom o **proxy datech** (proxy v latině znamená blízký).

Proxy data se získávají nejčastěji měřeními:

1) Pomocí izotopů ^2H (D) nebo ^{18}O , někdy i ^{10}Be . Měří se poměr těžšího a lehčího izotopu tedy např. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (označení R), nejčastěji ve vzorcích z ledu z různé hloubky ledovců. Zavádí se ukazatel $\delta^{18}\text{O} = (R - R_0) / R_0$. Hodnota R_0 odpovídá srovnávacímu vzorku z oceánu. Poměr $\delta^{18}\text{O}$ závisí na teplotě, změnou o 1°C se změní asi o 0,7 ‰, podle toho jak se odpařování mění s teplotou. Uvádí se, že „teplota kondenzace vody je takto zakonzervována v ledu“.

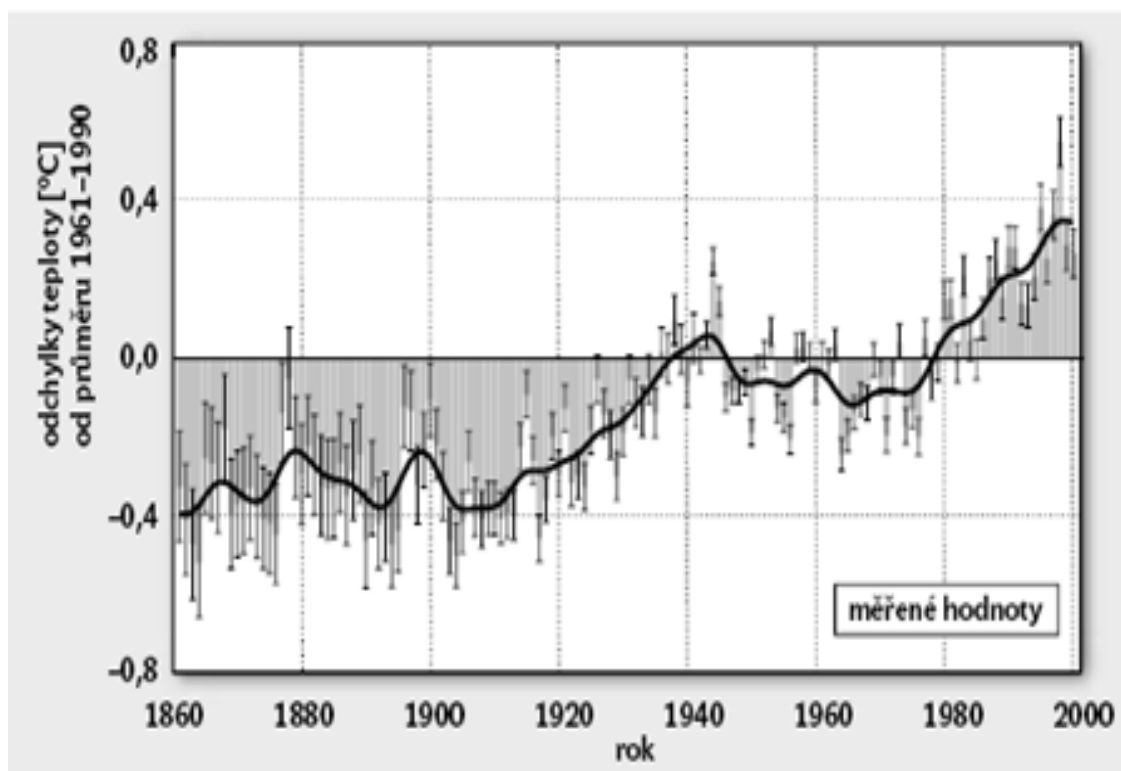
2) Pylová analýza využívá pylových zrn uložených v neporušeném půdním krytu v anaerobním kyselém prostředí (bažiny, močály). Z analýz se odhadují klimatické poměry, zejména teplota a srážky.

3) Měření z letokruhů, kdy se staticky zpracovávají soubory z většího počtu míst.

4) Měření vzorků ze skeletů korálů a měkkýšů v korálových útesech.

Jednotlivé způsoby měření se mohou kombinovat se stanovením stáří vzorku pomocí radiokarbonové metody. Podrobnosti o těchto a dalších metodách lze nalézt v odborné literatuře.

Pokud budeme vycházet z naměřených dat, lze dokladovat globální oteplování následujícím obrázkem 9.6.



Obr. 9.6. Průměrná roční teplota na severní polokouli od roku 1860. Údaje jsou vztaženy vůči průměrným teplotám v letech 1961 až 1990. Zdroj: Pretel, 2006.

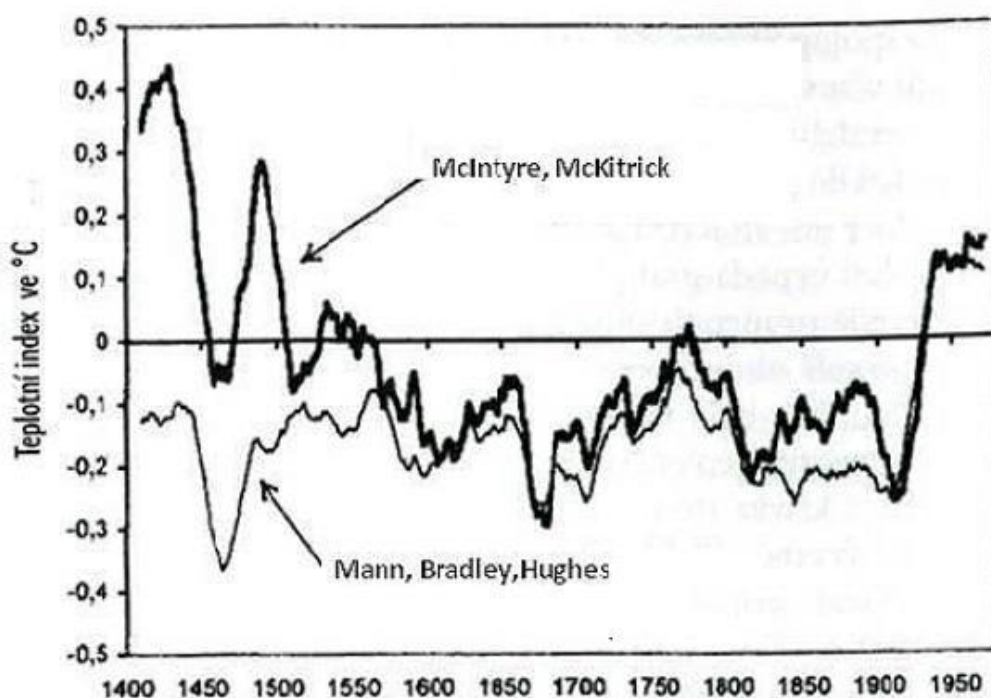
Jak je z obrázku zřejmé, dochází v posledních desetiletích k postupnému oteplování, ovšem ve srovnání s druhou polovinou 19. století. Na druhou stranu, je však třeba

konstatovat, že i dnešní teploty jsou o 2 až 3 °C nižší, než teploty v předcházející době meziledové. Zvýšení teploty v posledních desetiletích bylo prokázáno v řadě prací a pro řadu oblastí, a to jak pro teplotu ovzduší, tak i v oceánech.

Pokud jde o klimatická období v průběhu dvou posledních tisíciletí, uvádí se v literatuře tři resp. čtyři období:

1. Římská teplá perioda v rozmezí let 200 př. n. l. až 300 n. l.,
2. Chladná perioda Temného věku - kolem roku 500 n. l.,
3. Středověká teplá perioda zhruba mezi lety 850 až 1200 let a
4. Malá doba ledová zhruba v letech 1600 až 1720.

Jedná se o období, kdy údaje o teplotě pocházejí většinou ze záznamů z kronik, nebo z nepřímých tzv. proxy dat, např. z hodnocení letokruhů. Příkladem je obr. 9.7.



Obr. 9.7. Odchyly teplot od střední hodnoty teplot ve 20 století od roku 1400 n. l. do poloviny 20. století. Zdroj: Mann a kol., 1998; McIntire a McKitrick, 2003.

Obrázek 9.7 vychází ze dvou publikací, kde první publikace (Mann a kol.) využila přímých měření a nepřímých údajů vyplývajících z vyhodnocování letokruhů stromů, druhá publikace (McIntyre, McKittrick) využila stejné datové soubory, ale zpracovala je jiným způsobem. Pomineme-li větší či menší výkyvy, je odchylka od průměrné teploty 20. století u první publikace zhruba konstantní, kromě zřetelného nárůstu odchylky v první polovině 20. století. Druhá publikace vykazuje zřetelně odlišný průběh, kdy v 15. a 16. století dochází k nepravidelnému poklesu odchylek teploty, k výraznému nárůstu odchylek dochází opět teprve v polovině 20. století. Podle druhé publikace lze konstatovat, že průměrné teploty v polovině 20. století jsou nižší než teploty v 15. století. Obrázek dokumentuje řadu sporů získaných z nepřímých dat o teplotě v minulosti, je patrně také sporné, zda proxydata z letokruhů stromů v severní Americe mají širší platnost.

Poslední doba ledová skončila před 10 000 lety, vrcholu mrazivého klimatu bylo dosaženo mezi 30 až 25 tis. lety před současností. Přitom mezi 90 až 30 tis. lety před současností se vyskytovala mírná oteplení, i když se jednalo stále o dobu ledovou. Předpokládá se, že tato období mírného oteplení byla vyvolána změnami v termohalinové cirkulaci a změnami sluneční aktivity.

Zajímavé jsou i údaje o obsahu oxidu uhličitého v atmosféře, v průběhu geologických period, jak je uvedeno v následující tabulce 9.7.

Tabulka 9.7. Změny obsahu oxidu uhličitého v atmosféře v průběhu geologických period.
Zdroj: Berner a Kothavala, 2001.

Geologická perioda	Čas před současností v mil. let	CO ₂ (ppm)
Kambrium	540 - 488	4 500 až 7000
Ordovik	488 - 445	cca 4 500
Silur	445 - 410	3 000
Devon	410 - 362	4000 potom 3 000
Karbon	362 - 299	1000 extrémně i 400
Perm	299 - 251	1 800
Trias	251 - 200	kolem 1 400
Jura	200 - 146	2 000
Křída	146 – 65,5	1 000
Terciér	65,5 – 5,3	na 400

Z předcházejícího vyplývá, že klima na Zemi a případně i obsah skleníkového plynu CO₂ prošly řadou změn. Pokud se omezíme na oteplení v posledních desetiletích ve srovnání např. s 19. stoletím, není otázkou, zda se oteplilo, ale proč se oteplilo? Jedná se skutečně pouze o růst obsahu skleníkových plynů v atmosféře, nebo se na současném oteplení podílely o jiné vlivy? Pro zodpovězení této otázky je třeba se alespoň krátce zmínit o rozhodujících faktorech, které ovlivňují klima.

9.6 Faktory ovlivňující klima.

Jedná se o faktory

- astronomické, a to o tzv.
 - Milankovičovy cykly a
 - aktivitu Slunce,
- kontinentální drift,

- skleníkové plyny,
- mořské proudy (termohalinovou cirkulaci),
- aerosoly, vulkány a asteroidy,
- vegetační kryt a
- magnetické pole Země.

Milankovičovy cykly (Milankovičova teorie)

Teorie Milankovičových cyklů dokazuje, že velké klimatické změny (např. střídání dob ledových a meziledových) jsou způsobeny změnou intenzity slunečního záření, které se mění periodicky podle tří parametrů oběžné dráhy Země kolem Slunce. Mění se

- výstřednost (excentricita) – původně se podle Milankoviče mění s periodicitou 92 000 let,
- sklon osy otáčení Země vzhledem k oběžné rovině Země, s periodicitou 40 000 let a
- precese rotační osy Země – perioda 21 000 let.

Geologové, a v současnosti i klimatologové, považují Milankovičovu teorii ledových dob (glaciálů) za prokázanou.

Sluneční aktivita

Sluneční aktivitou se myslí aktivita slunečních skvrn a aktivita magnetické polarity Slunce. Pozorování počtu slunečních skvrn se provádělo již před několika staletími, většinou bohužel přímým pozorováním Slunce. Platí, že čím větší počet slunečních skvrn, tím větší aktivita Slunce. Přímým pozorováním tak bylo zdokumentováno tzv. Maunderovo minimum v letech 1645 – 1715 (myslí se tím minimum počtu slunečních skvrn), které odpovídá chladné epizodě zhruba v letech 17. až 18. století, označované dnes jako „Malá doba ledová“.

V nedávné době byly zveřejněny dvě publikace, které dospěly k překvapujícím závěrům o sluneční aktivitě v uplynulých 8 tisíciletích. Jedná se o práce, které zveřejnili Usoskin a kol., 2003 a Solanki a kol., 2004. První práce se zabývala sledováním obsahu kosmogenních izotopů, zejména ^{10}Be ve vrtech v ledovcích, přičemž byly proměřovány vzorky staré až 1150 let. Kontrola dosažených výsledků o aktivitě slunce byla provedena srovnáním s aktivitou Slunce pro posledních 400 let, kdy existují záznamy o reálném počtu slunečních skvrn. Druhá práce se zabývala sledováním obsahu izotopu ^{14}C , který vzniká působením kosmického záření na CO_2 , který se následně fotosyntézou zabudovává do rostlin. Práce analyzovala letokruhy velmi starých dřevin na obsah ^{14}C .

Závěr obou prací je obdobný: v období posledních 8,2 tisíce let je současná aktivita slunce nejvyšší. Již 8 000 let nebylo slunce tak aktivní jako posledních 70 let (od roku 1940). Celkem existuje 31 období, kdy 10letý průměr počtu slunečních skvrn přesáhl hodnotu 50 (dnes je ale 10letý průměr 70). Z těchto období je průměrná délka 30 let, vůbec nejdelší aktivní období trvalo 90 let. Současné období je nejen nezvykle intenzivní, ale i nezvykle dlouhé. Na uvedené práce navázala řada dalších prací. Žádná z dalších navazujících prací výsledky prvotních prací nezpochybnila, pouze je upřesnila.

Kontinentální drift (posun kontinentů)

Přesně vzato představuje kontinentální drift posun desek, na kterých leží kontinenty i mořská dna. Desky leží na tekutém resp. pastovitém podloží, a posunují se rychlostí řádově v cm/rok. Posouváním kontinentů v časovém měřítku sta tisíců let se mění mořské proudy a převládající směr a síla větrů. Tím se ovlivňuje i klima. Např. původně nebyla Severní a Jižní Amerika spojena. Spojením obou kontinentů se oddělil Pacifik od Atlantického oceánu, Golský proud zesílil a tím výrazně změnil klima.

Skleníkové plyny

Vliv přítomnosti skleníkových plynů v atmosféře Země byl popsán v části 9.3.

Mořské proudy (termohalinová cirkulace)

Obecně lze snadno dokázat, že třímetrová vrstva vody má větší tepelnou kapacitu než je tepelná kapacita atmosféry. Platí proto, že o přesunech tepla na Zemi rozhoduje proudění vody a z dlouhodobějšího hlediska rozhoduje i o klimatu. Mořské proudy jsou vyvolány rozdíly v hustotě vody, přičemž větší hustotu má chladnější voda a voda s větší salinitou. Mořské proudy (často označované jako termohalinové proudění) jsou jedním z nejdůležitějších faktorů pozemských faktorů ovlivňujících klima.

Aerosoly, vulkány, asteroidy

Aerosoly, rozptýlené ve velkém množství v atmosféře zabraňují pronikání slunečního záření k povrchu Země. Povrch Země je tak ochuzován o dopadající sluneční záření a dochází k zeslabení skleníkového efektu a tudíž ke globálnímu ochlazování. Ohromné množství aerosolů může být vyvrženo do atmosféry vulkanickými výbuchy nebo dopadem asteroidů. Uvádí se, že pravděpodobnost dopadu asteroidu je jednou za 10 milionů resp. sto milionů let. Před 160 mil. lety dopadl úlomek planetky o velikosti 10 km v Mexiku, po dopadu asteroidu se zvedlo obrovské množství prachu, hustý mrak pokryl oblohu celé Země, snížil množství slunečního záření dopadajícího na zemský povrch, došlo k poklesu intenzity fotosyntézy, následně i zániku mnoha druhů rostlin a živočichů.

Ze silných vulkanických erupcí lze zmínit erupci sopky Huanyaputina na území dnešního Peru v roce 1600, tedy v době označované jako Malá doba ledová. Podle kronik bylo slunce po celé Evropě i Číně zastíněno mlžným oparem a následovalo nejstudenější léto Malé doby ledové, ochlazení přetrvávalo až do roku 1601. Výrazné zvýšení množství aerosolů v atmosféře a následné snížení průchodnosti atmosféry pro sluneční záření bylo zaznamenáno i nedávno. Jedná se o erupce sopek El Chichon (1982) a Pinatubo (1991)

Vegetační kryt

Působení vegetačního krytu na klima spočívá v kumulaci uhlíku fotosyntézou, čímž se mění albedo, které ovlivňuje významným způsobem skleníkový efekt. Mluvíme tedy o změně radiační bilance v závislosti na vegetačním krytu. Vliv vegetačního krytu na klimatické změny se však určuje velmi obtížně. Podle modelových studií se odhaduje, že odlesnění způsobené nástupem zemědělství v posledním miléniu způsobilo ochlazení o 0,5 °C.

Ke změnám magnetického pole Země dochází pravděpodobně s periodicitou asi 10 000 let. Tyto změny magnetického pole vedou ke změnám v ozónové vrstvě, ke změnám v teplotních gradientech v atmosféře i ke změnám v cirkulaci v atmosféře. Tím dochází i k výrazným klimatickým změnám.

9.7 Názory na současnou změnu klimatu

Porovnáme-li průměrnou teplotu v posledních desetiletích s průměrnou teplotou v 19. století nebo s teplotou v první polovině 20. století, lze jen těžko namítat, že k oteplení nedošlo. Nejedná se však pouze o oteplování, ale i o řadu dalších jevů – tání sněhu a ledovců, zvyšování hladin oceánů, změny v rozložení srážek a další. Názory odborníků se však výrazně liší v odpovědi na otázku, čím byly tyto změny způsobeny. Část odborníků se domnívá, že jde o důsledek lidské činnosti, způsobený zejména rostoucími emisemi skleníkových plynů, část odborníků se naopak domnívá, že globální klima se z hlediska vývoje Země měnilo často a občas i velmi výrazně, takže současné změny nepředstavují nic zvláštního.

Výrazné slovo v diskuzi o příčinách změny klimatu má **Mezivládní panel pro změnu klimatu (IPCC – International Panel on Climatic Change)** zřízený OSN – UNEP a Světovou meteorologickou organizací. V roce 2007 vydal 4. zprávu shrnující výsledky práce několika tisíc vědců. Ve zprávě je kvantifikován příspěvek jednotlivých skleníkových plynů, intenzity slunečního záření, vliv aerosolů a albeda k celkovému oteplení. Zjednodušeně lze ze zprávy konstatovat, že **rozhodující vliv na globální oteplování mají převážně skleníkové plyny** a z nich nejvyšší příspěvek ke globálnímu oteplení náleží oxidu uhličitému. Menší **příspěvek patří i růstu intenzity slunečního záření**.

Je však třeba konstatovat, že řada vědců se závěry zpráv (případně i s činností IPCC) nesouhlasí. Nelze uvádět všechny odpůrce závěrů IPCC, jsou proto uvedeny pouze někteří z nich, včetně jejich námitek.

Christensen a Larsen, 1991, jsou přesvědčeni, že **rozhodující pro zemské klima je aktivita slunce**.

Essenhigh, 2001, nezpochybňuje souvislost, ale považuje ji za opačnou. Rozhodujícím skleníkovým plynem není CO₂, ale vodní pára, která ovlivňuje teplotu z 95%. Rostoucí **obsah oxidu uhličitého není příčinou oteplování**, ale důsledkem. Je totiž známou skutečností, že rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě při vyšší teplotě je nižší, proto (podle E. S. Essenhigha) v důsledku oteplování došlo k uvolňování CO₂ z oceánů.

Patrně nejdůraznější odpůrce vlivu skleníkových plynů na globální oteplování je **S. F. Singer** (Science, 292, 1063 (2001) a Centre for the New Europe, Brussels (2 000)), který:

- zpochybňuje věrohodnost údajů o měření teploty, existuje rozdíl mezi měřením teploty na povrchu Země a měřením teploty z družic (měření z družic neprokazuje zvyšování teploty),
- kritizuje závěry odvozovaných z matematických modelů, které zatím nejsou schopny zohlednit všechny faktory ovlivňující klima,
- má námitek vůči nebezpečí zvyšování hladiny oceánů (k tomu dochází od poslední doby ledové),
- má námitek vůči představám o negativním vlivu zvyšování teploty, zvyšování teploty bude působit pozitivně, bude vyšší produkce rostlin, delší doba vegetace, větší účinnost využití vody rostlinami, příznivý vliv na zdraví člověka.

Má rovněž námitky proti tomu, aby se problematika CO₂ řešila politicky, protože:

- nejsme schopni definovat, jaká koncentrace CO₂ v atmosféře je ještě bezpečná,
- předpokládaná opatření nebudou působit v průběhu 10 let,
- mnoho investic ukončí svoji životnost a mezitím budeme schopni přesněji definovat potřebné kroky.

Globální změna klimatu není jen tématem odborným, ale v poslední době se stala i **záležitostí politickou**. Uskutečnila se řada konferencí (Rio de Janeiro, Haag, Kjóto) s účastí jak odborníků, tak i představitelů států. Konference se zabývaly zejména snižováním emisí CO₂ do atmosféry. Patrně nejvýznamnější byla **konference v Kjótu** v roce 1997. Je však třeba podotknout, že řada odborníků se vyslovila i proti závěrům z Kjótské konference formou tzv. Lipské deklarace, která navazovala na dřívější Heidelberskou výzvu z roku 1992.

9.8 Důsledky změny klimatu

Kromě **změny teploty** se projevuje změna klimatu i **táním ledu a sněhu, zvyšováním hladin moří a oceánů**, mění se **rozložení srážek**, uvádí se i možnost zvyšování ploch zasažených suchem (pravděpodobnost vyšší než 66%). Byla rovněž pozorována zvýšená aktivita tropických cyklonů (platí pro oblast severního Atlantiku po roce 1970) a změny některých parametrů jak pevninských tak mořských ekosystémů.

9.9 Možnosti snižování obsahu CO₂

Možnosti snižování obsahu oxidu uhličitého v atmosféře je možné shrnout do následujících bodů:

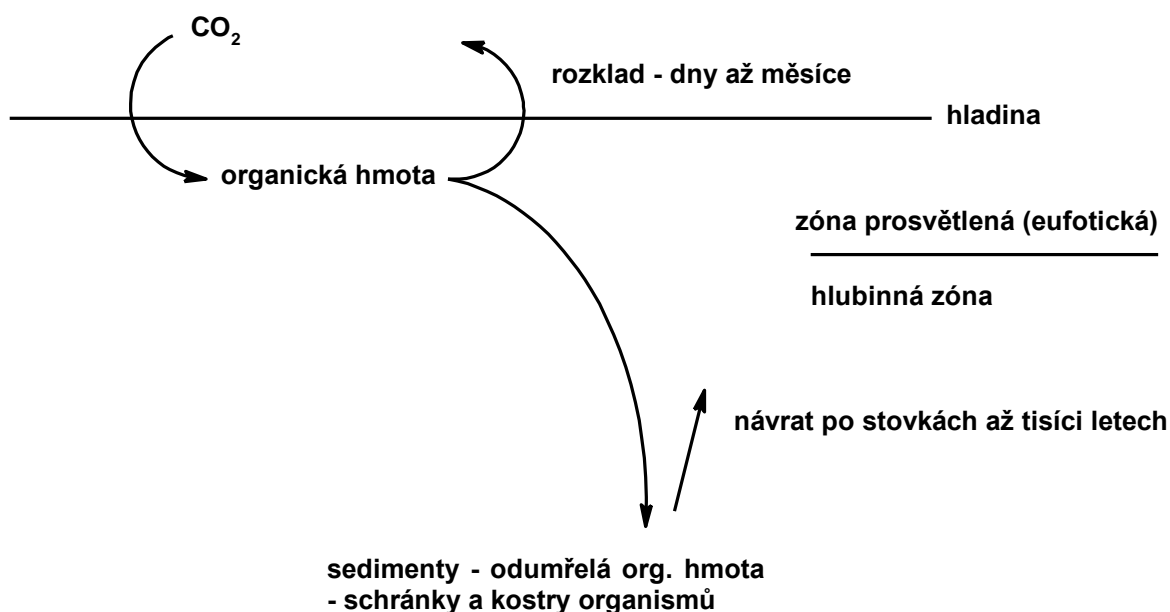
- 1) Omezování tvorby CO₂.
 - Snižování vypalování pralesů.
 - Využívání alternativních zdrojů energie.
 - Volba technologických postupů bez produkce CO₂.
- 2) Odstraňování vzniklého CO₂
 - Zachycování CO₂ vzniklého při nejrůznějších technologických procesech, jeho zkapalnění a skladování např. v hlubokých příkopech v oceánech.
 - Odstraňování CO₂ přírodními fotosyntetickými pochody, tj. zvyšováním rychlosti fotosyntézy v povrchových vodách oceánů.

Zachycování CO₂ uvolňovaného v různých procesech samo o sobě nepředstavuje technologicky složitý proces, rozhodně však bude vyžadovat značné finanční prostředky. Přesto jde o cestu, která se již v současné době začíná ověřovat. Patrně první byl projekt Steiner West zahájený v roce 1996 v Severním moři u Norska. Jedná se o oxid uhličitý ze zemního plynu z vrtného zařízení, který je pumpován do hlubokých vrstev pod Sleipnerovou platformou v množství 1 Mt/rok. V roce 2000 byl v Kanadě zahájen projekt Weyburn – Midale v Saskatwe zachycující oxid uhličitý z továrny na zplyňování uhlí. Oxid se pumpuje do aktivního ropného pole. Předpokládá se celková kapacita 1 mil. tun odstraňovaného CO₂ ročně. Existuje řada dalších projektů s realizací až do roku 2016 (podrobnosti např. Boháček, 2009).

Možnost urychlení fotosyntézy vychází z následující představy znázorněné na obr. 9.8. Na obrázku je znázorněn koloběh uhlíku v oceánech, kdy v prosvětlené zóně probíhá cyklus vzniku biomasy fotosyntézou, odumření organické hmoty a její následný rozklad opět na oxid uhličitý. Cyklus proběhne v průběhu dnů až měsíců. Část odumřelé hmoty však přechází ve formě schránek a koster do sedimentů, kde setrvá po dobu stovek let. Tím dochází k tvorbě

sedimentů obsahujících uhlík, a to uhlík, setrvávající v sedimentech po dlouhou dobu. Urychlením fotosyntézy v blízkosti hladiny dojde i k růstu zásob uhlíku v sedimentech.

Je známo, že oceánická fotosyntéza se odehrává především v relativně úzké pobřežní oblasti, zatímco produktivita fotosyntézy na ohromných plochách oceánů je výrazně nižší. Vysvětlením je nízký obsah železa ve vodách oceánů více vzdálených od pobřeží. Nabízí se proto myšlenka, dosáhnout urychlení fotosyntézy na širokých plochách oceánů „hnojením železem“ a tím zvýšit množství uhlíku ukládaného v sedimentech po dlouhou dobu. Výsledkem by měl být postupný přesun narůstajícího uhlíku v atmosféře (ve formě CO_2) do sedimentů na dnech oceánů, kde bude uhlík uložen na dostatečně dlouhou dobu.



Obr. 9.8. Princip biologické pumpy.

Myšlenka byla opakovaně experimentálně ověřována. V roce 1993 byl proveden pokus (označení Iron Experiment I 1993) ve východní části Tichého oceánu, kde na ploše 64 km^2 bylo aplikováno do mořské vody 445 kg Fe ve formě FeSO_4 . Jednalo se o zředěný roztok s kyselinou chlorovodíkovou. Produktivita fytoplanktonu se zvýšila proti okolí 3krát, avšak pokus byl předčasně ukončen, protože přes oblast se rozšířila voda s menší hustotou, která zatlačila vodu s přidaným železem do hloubky 20 až 40 m. Pokus byl opakován v roce 1995 (Iron Ex. II 1995) u Galapág, na ploše 72 km^2 , aplikovány byly během jednoho týdne tři dávky (225 kg , 112 kg a 112 kg Fe). Voda ve sledované oblasti intenzivně zezelenala, množství fytoplanktonu vzrostlo 20krát, CO_2 v povrchové vrstvě atmosféry klesl, vzrostl transport částecek org. hmoty do hlubin, tok CO_2 z povrchu oceánů do atmosféry se snížil o 60 %. Současně však vzrostla produkce N_2O a CH_4 . Proběhla i řada dalších pokusů:

- SOIRE – 1999 (Southern Ocean Iron Released Experiment) – jižně od Tasmánie,
- Eisen Ex. 2000 - Jižně od Afriky,
- SOFeX 2002 (Southern Ocean Fertilization Experiment).

Přestože ověřování myšlenky intenzifikace fotosyntézy ve velkém měřítku lze jistě zajímavé, je však třeba si uvědomit, že jakýkoli zásah do rovnovážného ekologického systému vyvolá lavinu těžko předvídatelných a těžko zvladatelných následků.

Přehled použité literatury

k 1. kapitole

R. A. Bailey a kol., Chemistry of the Environment, Acad. Press, London, 2002.

T. Hamasaki a kol., Crit.Rev.Environ.Sci.Technol.,**25**,45 (1995).

I. Holoubek, Chemie a společnost, SPN, Praha, 1990..

P. Kalač, J. Tříška, Chemie životního prostředí, JU České Budějovice, 1998.

S. E. Manahan, Environmental Chemismy, Lewis Publishers, Michigan, 1991.

B. Moldan, Podmaněná planeta, UK Praha, Karolinum, Praha 2009.

k 2. kapitole

I. Holoubek, Chemie a společnost, Chemie životního prostředí, SPN, Praha 1990

Č. Jech, Chem. Listy, 90, 207 1996

P. Kalač, J. Tříška, Chemie životního prostředí, JU České Budějovice, 1998

B. Moldan, Podmaněná planeta, Karolinum, Praha 2009

L. Nátr, Země jako skleník, Proč se bát CO₂? Academia, Praha 200

Schlesinger, Biogeochemistry, An Analysis of Global Change, Acad. Press San Diego 1991

C.R. Townsend, M. Begon, J.L. Harper, Základy ekologie, Olomouc 2010

ke 3. kapitole

R. A. Bailey, H. M. Clark, J. P. Ferrit, S. Krause, R. L. Strong, Chemismy of the Environment, Academic Press, London 2002.

I. Holoubek, Chemie a společnost, Chemie životního prostředí, SPN, Praha 1990.

K. Chojnacka, Biosorption and bioaccumulation in practice, Nova Science Publishers, New York 2009.

P. Kalač, J. Tříška, Chemie životního prostředí, JU České Budějovice, 1998.

P. Kučerová, M. Macková, T. Macek, Chem. Listy, 93, 19 (1999).

I. J. Tinsley, Chemical Concepts in Polutant Behaviour, J. Wiley&Sons. Inc.,New York, 1979.

B. Volesky, Water Research, 41 (2007) 4017).

ke 4. kapitole

R. A. Bailey a kol. Chemistry of the Environment, Academic Press, San Diego 2002.

K. H. Becker a kol., Environ. Sci. Techol. 33, 4134 (1999).

I. Boháček , Vesmír, 86, 366 (2007).

I. Holoubek, Chemie a společnost, SPN Praha, 1990.

P. Kalač. J. Tříška, Chemie životního prostředí, Zemědělská fakulta JU České Budějovice 1998.

S. E. Manahan, Environmental chemistry, Lewis Publishers, Michigan, USA (1991).

Z. Melzer, Ochrana ovzduší, 5, 115 (1992),

k Dodatku k části 4.9

R. E. Albert, J. Lewtas, S. Nesnow, T. W. Thorslund, E. Anderson, Comparative potency method for cancer risk assessment: Application to diesel particulate emissions. *Risk Analysis*, 3,2, 101-117 (1983).

P. M. Fine, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species: *Environmental Engineering Science* 21, 6 (2004).

M. P. Fraser, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel: *Environ. Sci. Technol.* 32, 2051-2060 (1998).

M. J. Kleeman, J. J. Schauer, G. R. Cass, Size and composition of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes: *Environ. Sci. Technol.* 33, 3516-3523 (1999).

R. G. M. Lee, Coleman P., J. L. Jones, K. C. Jones, R. Lochman, Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the U.K.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 1436-1447 (2005).

J. Lewtas, Airborne carcinogens, *Pharmacol. Toxicol.*, 72, Supplement 1, 55-63 (1993)

J. Lewtas, J. Gallagher, In: *Complex Mixtures and Cancer Risk* E. H. Vainio, M. Sorsa, A. J. McMichael(ed.), IARC Scientific Publications No.104, Lyon 1990) pp. 252-260.

k 5. kapitole

J. D. Allison a kol. MINTEQA2/PRODEFA2, *A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Vision 3.0 User's Manual* , U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/3-91/021, Athens, Georgia (1991)).

R. A. Bailey a kol. Chemistry of the Environment, Academic Press, San Diego 2002.

I. Holoubek, Chemie a společnost, SPN, Praha 1990.

S. E. Manahan, Environmental chemistry, Lewis Publishers, Michigan, USA (1991).

B. Moldan, Podmaněná planeta, Karolinum, Praha 2009.

M. E. O. Pilson, Introduction to the Chemistry of the Sea, p. 67, 2.ed. 2013, Cambridge University Press, Cambridge UK.

R. P. Schwarzenbach, Science 313, 1072 (2006).

k 6. kapitole

R. M. Harrison, Understanding Our Environment, An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution, Royal Soc. Chem., Cambridge 1999.

S. E. Manahan, Environmental chemistry, Luis publishers, Michigan, 1991.

B. Moldan, Podmaněná planeta, nakladatelství Karolinum, Praha 2009.)

R. Richter, Učební texty z výživy rostlin, MZLU Brno 2004.

L. Smolíková, Pedologie I a II, UK, Praha 1982.

A. Strahler, A. Strahler, Introducing Physical Geography, New York, John Eley and Sons, 2003.

L. Veselá, M. Kubal, J. Kozler, P. Innemanová, Chem. Listy 99, 711 (2005)).

k 7. kapitole

J. Velíšek, Chemie potravin, OSSIS, Tábor 1999

k 8. kapitole

R. A. Bailey a kol. Chemistry of the Environment, Academic Press, San Diego 2002,

A. F. Bais a spol., J. Geophys. Res., 98, 5199 (1993)

J. Falbe, M. Regitz (Ed.), Römp Chemie Lexikon. 9. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1989 – 1992.

J. F. Gleason a kol., Science 260, 523 (1993).

T. E. Graedel, P.J. Crutzen, Atmospheric Change – An Earth System Perspective. W.H. Freeman, New York 1993.

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie prvků, Informatorium, Praha 1993

R. M. Harrison, Understanding Our Environment, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999

J. Laštovička, J. Boška, Solar Radiation. Encyclopedia of Earth System Science, Vol. 4, Academic Press, San Diego 1992

E. Lippert, Ozónová vrstva Země, Vesmír, FŽP, Praha 1995,

- S. Madronich, *Geophysic. Res. Lett.* 19, 37 (1992)
- E. Meszáros, *Atmospheric Chemistry – Fundamental Aspects*, Akadémia Kiadó, Budapest 1981
- B. Moldan, *Podmaněná planeta*, Karolinum, Praha 2009
- J. Moldanová, *Chemie plynné fáze, Aktuální otázky znečištění ovzduší* (str. 52- 64), Univerzita Karlova, Praha
- J. W. Molina, F.S. Rowland, *Nature* 249, 810 (1974)
- J. Pacák, *Poznáváme organickou chemii*, Polytechnická knihnice, Praha 1989
- A. Post, M. Vesk, *Can. J. Bot.*, 70, 2259 (1992)
- V. Řeháček, *Chemické Listy*, 92, 767 (1998)
- R. C. Smith a spol., *Science*, 255, 952 (1992)
- R. A. Stolarsky, R.J. Cicerone, *Can. J. Chem.*, 52 1610 (1974)
- R. S. Stolarsky, *Scientific American*, 25, 20 (1988)
- R. S. Stolarsky a kol., *Science*, 256, 342 (1992)
- J. S. Taylor, *Acc. Chem. Res.*, 27, 76 (1994)
- S. C. Tsay, K. Stamnes, *J. Geophys. Res.* 97, 7829 (1992)
- K. Vaníček, *Vesmír* 84, 471 (2005)
- J. Velíšek, *Chemie potravin*, OSSIS, Tábor 1999)
- Životní prostředí – Ročenka 1991*, MŽP ČR a ČEÚ, Praha 1992.

k 9. kapitole

- W. Behringer, *Kulturní dějiny klimatu (Od doby ledové po globální oteplování)*, Paseka, Praha – Litomyšl, 2010,
- R. A. Berner, Z. Kothavala, *Am. J. Sci.*, 301, 182 (2001)
- I. Boháček, *Vesmír* 88, 795 (2009)
- E. Christensen a K. Larsen (*Science*, 698 (1991))
- R. H. Essenhigh, *Chem. Innovation*, 31, 44 (2001)
- B. Fagan, *Malá doba ledová (Jak klima formovalo dějiny v letech 1300- 1850)*, Academia, Praha 2007.
- J. Houghton, *Globální oteplování*, Academia, Praha 1998,
- Č. Jech, *Antropogenní emise skleníkových plynů a jejich možné důsledky*, *Chem. Listy*, 90, 207 (1996)
- M. Kutílek, *Racionálně o globálním oteplování*, Dokořán, Praha 2008

M. E. Mann, R. S. Bradley, M. K. Hughes, *Nature*, 392, 779 (1998),
S. McIntire, R. McKittrick, *Energy and Environment*, 14, 751 (2003)
L. Nátr, *Země jako skleník. Proč se bát CO₂?*, Academia, Praha 2006
J. Pretel, *Vesmír*, 85, 421 (2006)
S. F. Singer, *Science*, 292, 1063 (2001)
S. F. Singer, Centre for the New Europe, Brussels (2 000)
S. K. Solanki a kol., *Nature* 431, 1084, (2004)
I. G. Usoskin a kol., *Phys. Rev. Letters* 91/21, 1,(2003)
P. Zámotný, P. Kukula, J.L. Young, *Chem. Listy*, 93, 238 (1993)

Seznam použitých zkratek

BAL	british anti lewisite	prostředek proti lewisitu
BOD	biochemical oxygen demand	v češtině BSK
BTEX	skupina látek, benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny	
BSK	biochemická spotřeba kyslíku	
BSK _u	BSK úplná	
BSK ₅	BSK za pět dnů	
CEC	cation exchange capacity	v češtině KVK
CFC	chlorofluorocarbons	freon - pokud jsou všechny atomy vodíku substituovány atomy fluoru nebo chloru,
COD	chemical oxygen demand	v češtině CHSK
CP	chlorinated paraffin	chlorovaný parafin
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav	
ČEU	Český energetický úřad	
DBT	dibutyltin	
DD	dibenzo-p-dioxin	
DDD	di-p-chlordifenyldichlorethan	
DDE	di-p-chlordifenyldichlorethylen	
DDT	di-p-chlordifenyiltrichlorethan	
DF	dibenzofuran	
DU	Dobson unit	Dobsonova jednotka
E	kód Evropské unie pro aditivní látky do potravin	
FAO	Food and agriculture organization	
FCKW	Fluorchlorwasserstoffe	v češtině freon
GWP	Global warming potential	schopnost globálního oteplování
HCBF	freon s atomy bromu (halon)	
HCF	freon s neúplnou substitucí atomů vodíků a pouze s atomy fluoru	
HCFC	freon s neúplnou substitucí atomů vodíků a s atomy fluoru a chloru	
HAC	halogenated aliphatic compounds	halogenovaná alifatické sloučenina
HCB	hexachlorbenzen	
HCH	hexachlorcyklohexanu	lindan (obch. označení)
CHSK	chemická spotřeba kyslíku	v angličtině COD
IPCC	International panel on climatic change	Mezivládní panel pro změnu klimatu
ISKO	Informačním systému kvality ovzduší	
KVK	kationtová výměnná kapacita půd	v angličtině CEC
kyselina 2,4 – D	kyselina 2,4 – dichlorfenoxycetová	
kyselina 2,4,5-7 T	kyselina 2,4,5 –trichlorfenoxycetová	
MBT	monobutyltin	
MŽP ČR	Ministerstvo životního prostředí ČR	
ODP	Ozone depletion potencial	chopnost ničení ozónu
ORP	oxidačně-redukční potenciál	
PAC	polycyclic aromatic compounds	polycyklické aromatické sloučeniny

PAE	phtalate ester	estery kyseliny ftalové
PAH/PAHs	polycyclic aromatic hydrocarbons	v češtině PAU
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky	v angličtině PAHs
PBB	polybrominated biphenyl	polybromované bifenyle
PBTs	persistent bioaccumulative toxicants	persistentní bioakumulativní toxické látky
PCB	polychlorinated biphenyl	polychlorovaný bifenyl
PCC	polychlorinated camphene	polychlorovaný kamfen
PCDD	polychlorinated dibenzo-p-dioxin	polychlorovaný dibenzo-p-dioxin
PCDE	polychlorinated diphenylether	polychlorovaný difenylether
PCDF	polychlorinated dibenzofuran	polychlorovaný dibenzofuran
PCN	polychlorinated naphthalene	polychlorovaný naftalen
PCP	pentachlorophenol	pentachlorofenol
PCS	polychlorinated styrene	polychlorovaný styren
PCT	polychlorinated terpenyl	polychlorovaný teropenyl
POPs	persistent organics pollutants	persistentní organické polutanty
PTS	persistent toxic substance	persistentní toxická látka
PVC	polyvinylchlorid	
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší	
REZZO I	REZZO pro velké zdroje znečištění s výkonem vyšším než 5 MW)	
REZZO II	REZZO pro střední zdroje znečištění s výkonem od 0,2 MW do 5 MW	
REZZO III	REZZO pro malé zdroje znečištění s výkonem menším než 0,2 MW	
REZZO IV	REZZO pro mobilní zdroje	
SOIRE	Southern Ocean Iron Released Experiment	
T	tradiční označení pro	
TBT	tributyltin	
TNT	trinitrotoluen	
ThOD	theoretical oxygen demand	v češtině ThSK
ThSK	teoretická spotřeba kyslíku	v angličtině ThOD
TSK	dříve používaná zkratka pro teoretickou spotřebu kyslíku	
UNEP	United nations environment programme	
UV	ultraviolet radiation	ultrafialové záření
UV – A	UV záření v rozsahu 320 – 400 nm	
UV – B	UV záření v rozsahu 290 – 320 nm	
UV – C	UV záření v rozsahu 200 – 290 nm	
US EPA	United State Environmental Protection Agency	
VOC	volatile organic compounds	těkavé organické látky
2,3,7,8 TCDD	2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin	
2,4 – D	kyselina 2,4 – dichlorfenoxyoctová	
2,4,5-7 T	kyselina 2,4,5 –trichlorfenoxyoctová	