

STAV ZATÍŽENÍ ZEMĚDĚLSKÝCH PŮD PERZISTENTNÍMI ORGANICKÝMI POLUTANTY

RADIM VÁCHA^a, ELIŠKA PODLEŠÁKOVÁ^a,
JAN NĚMEČEK^b a ONDŘEJ POLÁČEK^a

^aVýzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, Žabovřeská 250, 156 27 Praha 5, ^bKatedra pedologie a geologie, Česká zemědělská univerzita, 165 21 Praha 6
e-mail: vacha@vumop.cz

Došlo dne: 8.VIII.2001

Klíčová slova: zatížení zemědělských půd, perzistentní organické polutanty

Úvod

Perzistentní organické polutanty (POP) představují nezanedbatelné riziko pro životní prostředí^{2,3}. Tato skupina polutantů zahrnuje širokou skupinu látek s různým stupněm zootoxicity, která přímo ohrožuje i lidské zdraví. Zahraniční práce definovaly zdravotně významné sloučeniny, které byly zapracovány do tzv. holandského seznamu. Ten se stal výchozím materiálem⁶ k návrhu kritických hodnot perzistentních organických polutantů pro půdy České republiky. Kromě těchto sloučenin nabývá v posledních několika letech na významu také sledování perzistentních dibenzodioxinů a dibenzofuranů a významných kongenerů PCB v životním prostředí. Primární vstupy těchto sloučenin mají původ v celé řadě průmyslových procesů, zejména pak chlorové chemii a v termických spalovacích procesech (Schulz 1993), k druhotným zdrojům kontaminace půd se řadí také čistírenské kaly¹.

Sledování stavu zatížení zemědělských půd POP bylo ve VÚMOP Praha započato v roce 1993. Výsledky šetření byly průběžně předávány MZe ČR, odboru potravinářské výroby, které je využívá při vyhodnocení zatížení potravních řetězců cizorodými látkami.

V současné době zahrnuje naše databáze výsledky více než 750 vzorků zemin z různých oblastí ČR, ve kterých byly stanoveny obsahy monoaromatických (5 sloučenin), polyaromatických (12 sloučenin) a chlorovaných uhlovodíků (PCB, HCB), rezidua pesticidů (DDT a metabolity) a nepolární extrahovatelné látky. V roce 1999 byla zahájena studie výskytu polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F) v zemědělských půdách ČR. Odebráno a analyzováno bylo prozatím 40 vzorků zemin.

Materiál a metody

Výběr sledovaných lokalit vycházel ze stavu imisního zatížení jednotlivých regionů ČR. Práce byla zahájena v ekologicky nejrizikovějších oblastech ČR (severočeský a západočeský region, severomoravský region). Jako srovnávací soubor byly použity vzorky půd odebrané z oblastí s nízkou zátěží

imisními spady (Šumava, okres Pelhřimov). V následujících letech byl výběr sledovaných oblastí rozšířen o okresy středočeského regionu a okres Liberec na severu Čech. Vzorky jsou analyzovány v laboratořích Aquatestu Praha a.s. metodami, které jsou popsány Němečkem a spol.⁵ Sledované sloučeniny uvádí tab. I. Kromě stanovení perzistentních organických polutantů je na každé lokalitě měřen také obsah rizikových prvků (celkový obsah 13 prvků a jejich obsah ve výluhu 2 M-HNO₃) a je provedena pedologická charakteristika stanoviště (půdní typ, půdní druh, půdní reakce, obsah oxidovatelného uhlíku (C_{ox})). Výsledky jsou vyhodnoceny s využitím referenčních pozadových hodnot sledovaných POP v našich půdách⁶.

Výběr lokalit pro odběr vzorků na stanovení PCDD/F byl podmíněn nutností podchytit oblasti s předpokládanou vyšší zátěží v blízkosti průmyslových aglomerací, oblasti intenzivně zemědělsky využívané, oblasti s vyšší nadmořskou výškou v rizikových regionech, oblasti inundačních zón vodních toků a lokality, kde byly na zemědělskou půdu aplikovány kaly z ČOV. Odběrové lokality tak zahrnují celé území ČR. Ve vzorcích jsou stanoveny také obsahy dalších POP a obsahy rizikových prvků. Stanovení významných kongenerů PCDD, PCDF a PCB zajišťuje laboratoř Axys Varilab s.r.o. metodami, které popisuje Jech a spol.⁴ a které jsou dále shrnuty Podlešákovou a spol.⁸ Aktuální kongenery jsou uvedeny v tab. II. Při vyhodnocení souboru vzorků byla vypočtena suma kongenerů PCDD, PCDF a PCB a jejich toxický ekvivalent (I-TEQ).

Tabulka I
Sledované POP v zemědělských půdách

Monocyklické aromatické uhlovodíky	
benzen	ethylbenzen
toluen	styren
xyleny	
Polycyklické aromatické uhlovodíky	
fluoranthen	benzo[<i>a</i>]pyren
pyren	benzo[<i>a</i>]anthracen
benzo[<i>b</i>]fluoranthen	benzo[<i>k</i>]fluoranthen
fenanthren	benzo[<i>g,h,i</i>]perylene
indeno[<i>c,d</i>]pyren	chrysen
anthracen	naftalen
Pesticidy a jejich rezidua	
DDT	DDE
DDD	
Chlorované uhlovodíky	
HCH	PCB
HCB	
Ostatní	
nepolární extrahovatelné látky	

Tabulka II
 Kongenery PCDD/F a PCB

PCDD	PCDF	PCB
2,3,7,8 TeCDD	2,3,7,8 TeCDF	PCB 77
1,2,3,7,8, PeCDD	1,2,3,7,8 PeCDF	PCB 126
1,2,3,4,7,8 HxCDD	2,3,4,7,8 PeCDF	PCB 169
1,2,3,6,7,8 HxCDD	1,2,3,4,7,8 HxCDF	PCB 105
1,2,3,7,8,9 HxCDD	1,2,3,6,7,8 HxCDF	PCB 114
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	1,2,3,7,8,9 HxCDF	PCB 118+123
OCDD	2,3,4,6,7,8 HxCDF	PCB 156
	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	PCB 157
	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	PCB 167
	OCDF PCB 189	
	PCB 170	
	PCB 180	

 Tabulka III
 Procenta případů překročení limitu kontaminace pro POP v půdách

Okres	n	PAU											
		Fl	P	Ph	B[b]F	B[a]A	A	B[a]P	I[cd]P	B[k]F	B[ghi]P	Ch	N
Ml. Boleslav	28	0	0	0	0	0	0	4	4	0	4	11	0
Nymburk	23	13	4	13	13	9	4	17	9	13	13	22	0
Liberec	26	8	4	12	12	8	8	12	4	8	8	19	0
Benešov	26	4	8	12	8	8	8	8	8	8	8	4	0
Kolín	18	22	11	17	11	11	0	11	11	11	17	22	0
Kutná Hora	26	15	0	8	0	0	0	4	0	0	8	12	0
Beroun	19	0	0	0	0	11	0	5	0	0	0	16	0
Praha-západ	12	0	0	8	0	8	0	0	0	0	0	25	0
Příbram	32	0	6	3	6	9	0	6	3	6	3	9	0
Kladno	28	0	4	0	4	7	4	4	4	4	4	4	0
Mělník	11	9	9	36	0	9	0	9	45	9	18	45	0
Praha-okolí	8	25	13	0	38	63	0	50	13	38	13	63	0
Praha	63	70	41	40	65	43	59	63	27	60	60	41	0
Referenční hodnoty		300	200	150	100	100	50	75	50	50	50	50	50

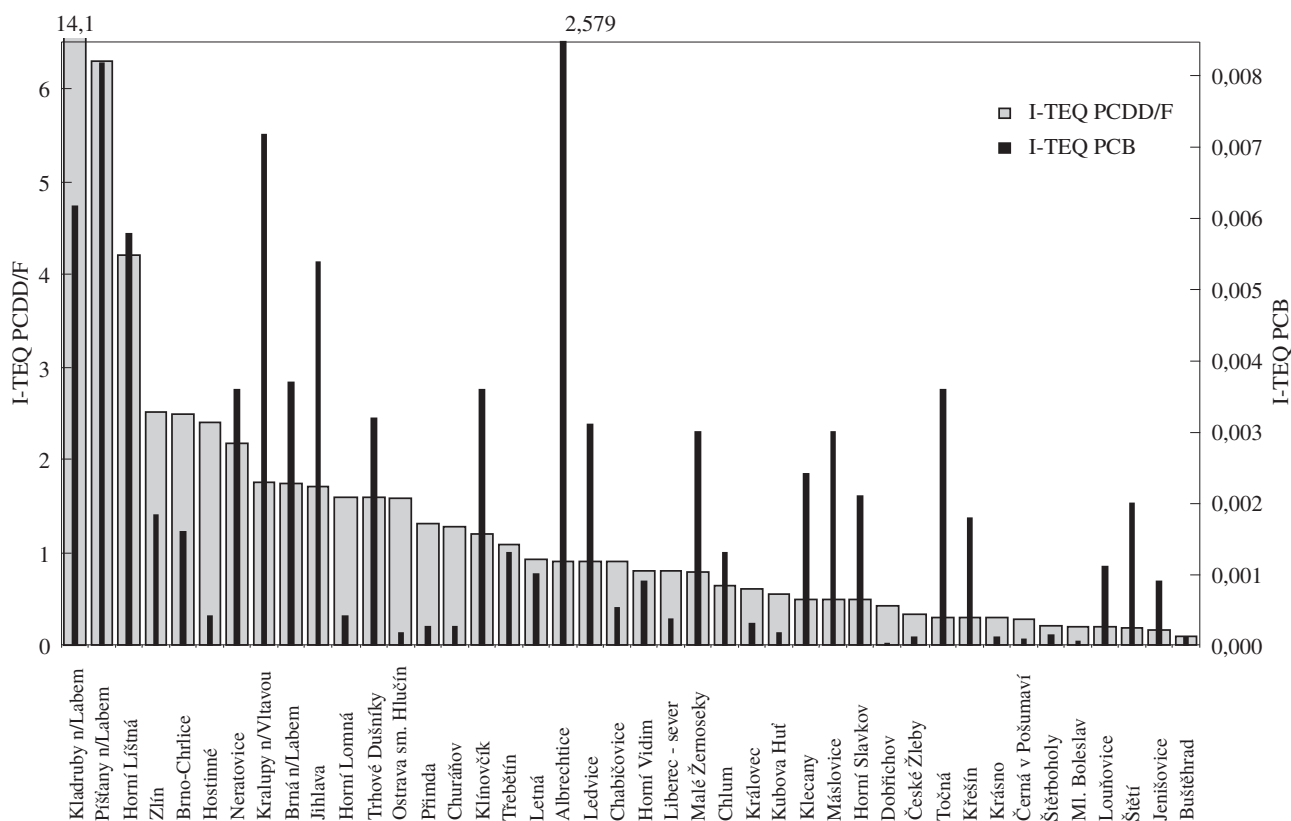
Okres	n	MAU				ChU							N.U. ^a nep.uhl.		
		B	T	X	Eb	S	PCB	HCB	DDT	DDE	DDD	α-HCH		β-HCH	γ-HCH
Ml. Boleslav	28	0	7	7	0	0	0	0	7	11	0				7
Nymburk	23	0	0	0	0	0	0	0	4	30	0				9
Liberec	26	4	0	0	0	0	0	0	8	8	4				4
Benešov	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0
Kolín	18	11	17	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kutná Hora	26	0	0	0	0	0	0	0	4	0	12	0	0	0	8
Beroun	19	0	0	0	0	0	0	0	0	37	0	0	0	0	0
Praha-západ	12	0	0	0	0	0	0	0	17	58	0	0	0	0	0
Příbram	32	0	0	0	0	0	0	0	6	34	3	0	0	0	0
Kladno	28	0	0	0	0	0	25	4	25	46	0				4
Mělník	11	0	0	0	0	0	9	0	0	18	0				0
Praha-okolí	8	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0				13
Praha	63	0	0	0	0	0	35	2	7	11	0				11
Referenční hodnoty		30	30	30	40	50	50	20	15	10	10				100

^a V mg.kg⁻¹

Výsledky a diskuse

První fáze výzkumu, která se soustředila na nejrizikovější oblasti ČR a jejich srovnání s referenčními oblastmi, byla završena v roce 1997 a zahrnovala 505 vzorků zemin. Práce je popsána a vyhodnocena Podlešákovou a spol.⁷ Další fáze sledování, která byla realizována ve středočeském regionu, byla zajímavá především výskytem velkých měst a průmyslových aglomerací (Praha, Kladno, Příbram, Kralupy nad Vltavou, Neratovice, Kolín). Okres Liberec v severních Čechách přitahuje pozornost zejména provozem spalovny odpadů.

Ze získaných výsledků vyplynulo, že předpokládané zdroje znečištění ovlivňují své okolí pouze v omezeném rozsahu. Rozdíly mezi emisními zdroji se odráží nejenom v míře znečištění, ale také v jeho struktuře, tzn. poměrem zátěže jednotlivými sloučeninami. Ve středočeském regionu se tak dá hovořit o odlišném poměru zátěže skupinami POP v jeho jednotlivých okresech. Například okres Mělník je charakteris-



Obr. 1. I-TEQ PCDD/F a I-TEQ PCB ve sledovaných lokalitách

tický zvýšeným výskytem polyaromatických uhlovodíků (PAU) v půdách, v sousedním okrese Kladno je zátěž PAU nízká, byly zde však častěji indikovány zvýšené hodnoty PCB, HCB i DDT v zemědělských půdách (tab. III). V okrese Beroun byly zjištěny případy překročení referenčních hodnot pozadí zejména u sloučenin ze skupiny PAU a monoaromatických uhlovodíků (MAU), ale i v případech PCB a HCB. V okrese Příbram byly naměřeny zvýšené hodnoty PAU a MAU. Naopak nižší zátěž PAU a MAU je charakteristická pro okresy, situované východním směrem od Prahy. Zde však byly ve více případech (okresy Nymburk, Mladá Boleslav, Benešov) zjištěny zvýšené obsahy reziduí pesticidů (DDT a jeho metabolity), které mohou souviset s chemizací z intenzivní zemědělské výroby v nedávné minulosti.

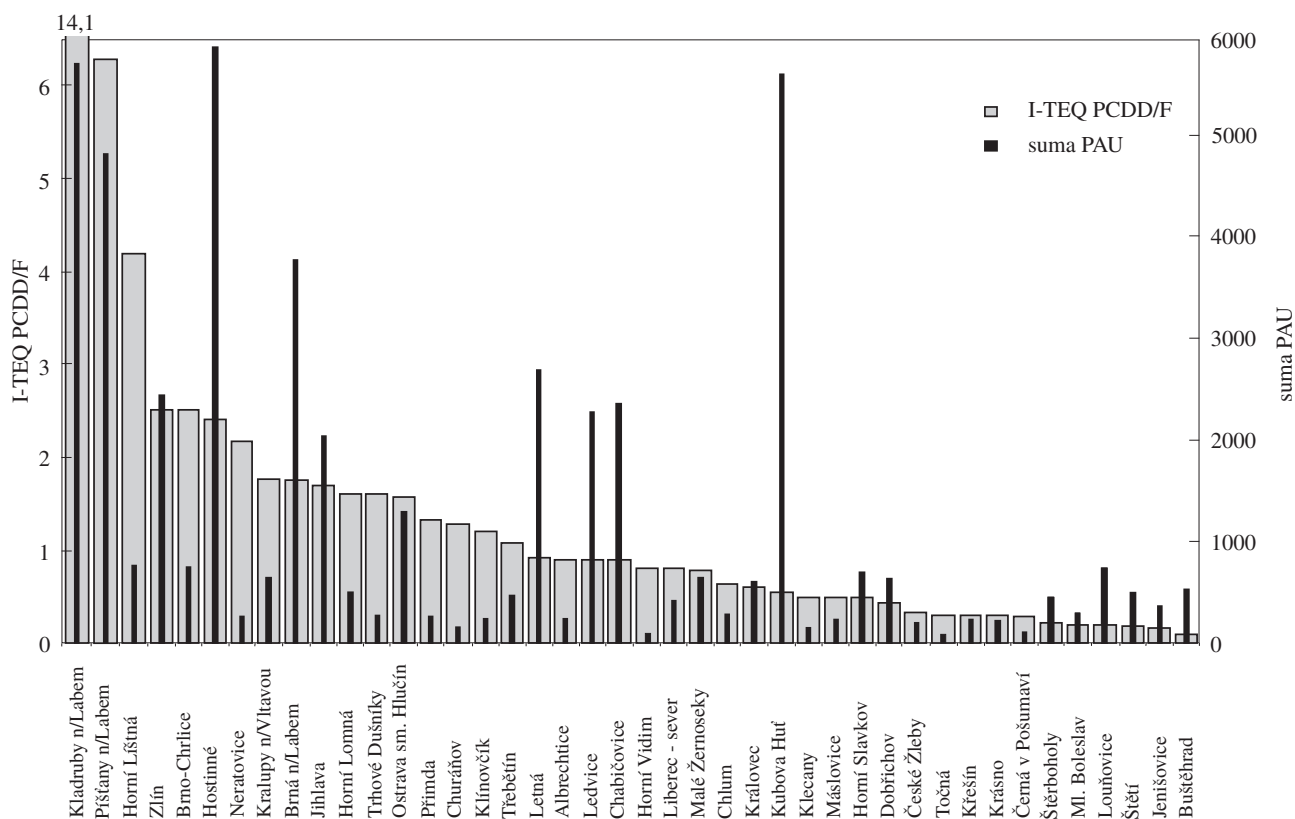
Rozdíly mezi okresy nacházíme také v charakteru zátěže uvedenými skupinami POP. Typickým příkladem je srovnání okresů Beroun a Příbram, ve kterých byly indikovány zvýšené hodnoty PAU a MAU. Zatímco v okrese Beroun byla stanovena vyšší průměrná zátěž uvedenými látkami, v příbramském okrese byla zjištěna nejvýraznější maxima těchto sloučenin. Nepříjemným, avšak ne příliš překvapivým zjištěním je, že vůbec nejvyšší průměrná zátěž celou skupinou POP byla lokalizována ve velkoměstské části Prahy.

Lokalizace zátěže není pochopitelně rovnoměrná ani v rámci jednotlivých okresů. Pro průmyslové okresy je typická zvýšená zátěž POP v bezprostřední blízkosti větších a průmyslových měst (Kladno, Příbram, Beroun, Kolín, Mladá Boleslav). Avšak i v ostatních, méně průmyslových okresech nebo jejich částech, byl v mnoha případech zjištěn růst koncentrací

POP (především PAU) ve vzorcích půd, odebraných v těsné blízkosti venkovských obcí. Tuto skutečnost si vysvětlujeme spalováním pevných paliv v domácích topeništích. Růst obsahu POP v půdách z okolí venkovských sídel je více transparentní v rovinných okresech (Nymburk), v členitém terénu (Liberec) se projevuje tendence kumulace vyšších koncentrací POP ve výše položených lokalitách.

Vyhodnocení skupiny 40 vzorků, odebraných v rámci studie výskytu PCDD/F v našich zemědělských půdách, potvrdilo vysokou zátěž fluvizemí (půdy z nivních sedimentů) v inundačních zónách velkých vodních toků (Labe), které jsou významněji kontaminovány také rizikovými prvky a dalšími POP. Suma toxických koeficientů (I-TEQ) ve vzorku fluvizemě, odebraném z lokality Kladruhy nad Labem, dosahuje hodnoty 14,1 ng.kg⁻¹ a je vůbec nejvyšší hodnotou z dosavadního souboru vzorků půd. Také v dalším odebraném vzorku fluvizemě z povodí Labe (Přístavy nad Labem) byla zjištěna hodnota, překračující německý limit pro aplikaci bezrizikového zemědělství (4 ng.kg⁻¹). Prokázalo se, že také výrazné působení imisních spadů v těsné blízkosti průmyslových aglomerací může za určitých podmínek (expozice lokality, převládající proudění vzduchu atd.) vést k takové koncentraci PCDD/F v zemědělských půdách, která přesáhne uvedený limit (lokality Horní Lištná u Třince). Aplikace čistírenských kalů významně zvýšila obsah a toxicitu PCDD/F v půdách (ve 2 vzorcích ze čtyř odebraných), a to v závislosti na kvalitě kalů, jeho dávkě a intenzitě použití.

Lokality souboru půd 40 vzorků jsme rozdělili do tří skupin dle hodnot I-TEQ PCDD/F (ng.kg⁻¹):



Obr. 2. I-TEQ PCDD/F a suma PAU ve sledovaných lokalitách

- 14–1,6, skupina půd s výraznou zátěží fluviaální, imisní a z dlouhodobé aplikace kalů z ČOV do půd,
- 1,3–0,5, skupina půd z oblasti se smíšenou zátěží i oblastí čistých,
- 0,4–0,1, skupina půd z převážně čistých území, místy však i oblastí, blízkých průmyslu.

Použití I-TEQ PCB jako indikátoru znečištění půd PCDD/F se jeví jako problematické. Výraznější shodu toxického ekvivalentu PCDD/F a PCB je možno pozorovat u silněji znečištěných lokalit, s především fluviaální a silnou imisní zátěží (obr. 1). U fluvizemí je patrná dobrá koincidence i mezi I-TEQ a sumou PAU, u ostatních typů zátěží jsou však rozdíly výrazné (obr. 2).

Z existujícího vzorku 40 půd byly statisticky odvozeny průměrné hodnoty a jejich horní mez. Tím byla stanovena hodnota horní meze pozadí I-TEQ PCDD/F jako $4,4 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, což je v dobrém souladu s německým limitem.

Závěr

Provedená šetření poukazují na rozdíly v obsahu POP, včetně PCDD/F v zemědělských půdách různých oblastí. Charakter zátěže se mění v závislosti na zdroji znečištění, vzdálenosti lokality od tohoto zdroje a v závislosti na konfiguraci terénu. K nejsilněji kontaminovaným lokalitám POP náleží fluvizemě zátopových oblastí Labe (kontaminace znečištěnou vodou) a lokality v těsné blízkosti průmyslových aglomerací (působení minimálně zředěných exhalací z průmyslu na expo-

novaných lokalitách). Byl zjištěn také růst koncentrace celé škály POP, včetně PCDD/F, v půdách s dlouhodobou aplikací kalů z ČOV. Studie výskytu PCDD/F v zemědělských půdách přispěla ke zjištění některých zákonitostí zátěže touto skupinou látek (podchycení významných zdrojů znečištění, vztah k dalším sloučeninám ze skupiny POP) a umožnila prozatímní stanovení průměrných a pozadových hodnot sumy a toxických ekvivalentů PCDD/F a PCB v našich zemědělských půdách.

LITERATURA

1. Hagenmaier H., She J., Benz T., Dawidowsky N., Dusterhoft L., Lindig, C.: *Chemosphere* 25, 1457 (1992).
2. Holoubek I.: *Ochrana Ovzduši* 4, 3 (1995).
3. Holoubek I.: *Ochrana Ovzduši* 5, 10 (1995).
4. Jech L.: *Studie výskytu perzistentních organických látek v ovzduší a jejich depozice na území České republiky. Závěrečná zpráva projektu VaV 520/6/99*, str. 42. AXYS Varilab, Vrané n/V. 1999.
5. Němeček J., Podlešáková E., Firyt P.: *Rostlinna Vyroba* 40, 113 (1994).
6. Němeček J., Podlešáková E., Pastuzsková M.: *Rostlinna Vyroba* 42, 49 (1996).
7. Podlešáková E., Němeček J., Vácha R.: *Rostlinna Vyroba* 43, 357 (1997).
8. Podlešáková E., Němeček J., Vácha R.: *Rostlinna Vyroba* 46, 349 (2000).