

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně

Sekce zemědělských vstupů



**BAZÁLNÍ MONITORING ZEMĚDĚLSKÝCH PŮD
ORGANICKÉ POLUTANTY
2004–2015**

Zpracovali: Mgr. Šárka Poláková, Ph.D.
Ing. Pavel Němec

Schválil: Ing. Miroslav Florián, Ph.D.
ředitel Sekce zemědělských vstupů

Brno, leden 2017

OBSAH

1.	ÚVOD	5
2.	CÍLE	6
3.	METODIKA PRACÍ	7
3.1.	Monitorovací plochy a odběr vzorků	7
3.2.	Principy chemických metod	12
3.3.	Hodnocení výsledků	13
3.3.1.	Statistické zpracování souboru dat 2004–2015	13
3.3.2.	Vyhodnocení obsahů rizikových látek v půdách z hlediska limitních hodnot	13
3.3.3.	Mapy obsahů POP a PAH na monitorovacích plochách BMP	14
3.3.4.	Hodnocení změn za období 2004–2015	14
4.	VÝSLEDKY	15
4.1.	Hexachlorcyklohexan (HCH)	16
4.2.	Hexachlorcyklobenzen (HCB)	18
4.3.	Látky skupiny DDT	20
4.4.	Polychlorované bifenyly (PCB)	26
4.5.	Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)	28
4.6.	Hodnocení změn za období 2004–2015	32
5.	ZÁVĚR	35
6.	CITOVANÉ ZDROJE	36
7.	PŘÍLOHY	39

1. ÚVOD

Na území České republiky vznikl v roce 1992 systém monitoringu zemědělských půd, tzv. Bazální monitoring půd (BMP), a to na základě zkušeností z Bavorského zemědělského zemského ústavu (BLA), který poskytl vlastní používanou metodologii a know-how.

Vzhledem k velkému množství analyzovaných parametrů je hodnocení výsledků BMP rozděleno do několika dílčích zpráv.

Předkládaná zpráva hodnotí stav zemědělské půdy z hlediska obsahů perzistentních organických polutantů (POP) a polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH).

Perzistentní organické polutanty jsou látky, které lze charakterizovat pomocí následujících vlastností:

- Vysoká perzistence (stálost) v prostředí, odolnost vůči rozkladu (jak chemickému, tak biologickému)
- Lipofilita
- Vysoká toxicita
- Schopnost bioakumulace
- Schopnost dálkového transportu

Perzistence a bioakumulace POP v tkáních živých organismů může vést k dlouhodobému nárůstu hladin těchto látek zejména u konzumentů na vyšších trofických úrovních, včetně člověka. POP mohou mít karcinogenní účinky, mohou způsobovat reprodukční poruchy, změny vývojového a imunitního systému a endokrinní narušení, což může vést ke snížení reprodukčních schopností a v krajním případě až ke ztrátě biodiverzity.

Aby se předešlo dalšímu nárůstu obsahů POP v životním prostředí a zároveň se snížili negativní dopady účinků POP na zdraví lidí a živočichů, byla vypracována tzv. Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech. Úmluva byla podepsána 23. 5. 2001 a v platnost vstoupila 17. května 2004. Tímto dnem úmluva vstoupila v platnost i pro Českou republiku. Stockholmská úmluva zavazuje smluvní strany ke zrušení výroby a použití nebo k omezenému používání uvedených organických látek.

Nově vzniklá úmluva obsahovala celkem 12 perzistentních organických látek – aldrin, chlordan, dieldrin, DDT, endrin, heptachlor, hexachlorbenzen, mirex, toxafen, PCB, PCDDs a PCDFs. Postupem času byl seznam Stockholmské úmluvy doplněn o další sloučeniny – α -HCH, β -HCH, lindan, chlordakon, hexabrombifenylyl, hexabromdifenylether, heptabromdifenylether, tetrabromdifenylether, pentabromdifenylether a perfluoroktansulfonová kyselina a její soli (tzn. sloučeniny na bázi PFOS). Dále pentachlorbenzen, technický endosulfan, hexabromcyklododekan, pentachlorfenol a jeho soli a estery, polychlorované naftaleny a hexachlorbutadien.

O zařazení polycyklických aromatických uhlovodíků mezi POP se stále diskutuje, protože v tkáních a pletivech vznikají z mateřských sloučenin deriváty a nejedná se tedy o „typickou“ bioakumulaci. Nicméně tyto deriváty mají často mnohem toxičtější účinky než původní sloučeniny. PAH jsou látky podléhající dálkovému transportu a také látky obecně velmi rizikové z pohledu zdraví lidí i zvířat. Vzhledem ke karcinogenním a mutagenním vlastnostem PAH jsou řazeny mezi environmentálně prioritní polutanty.

2. CÍLE

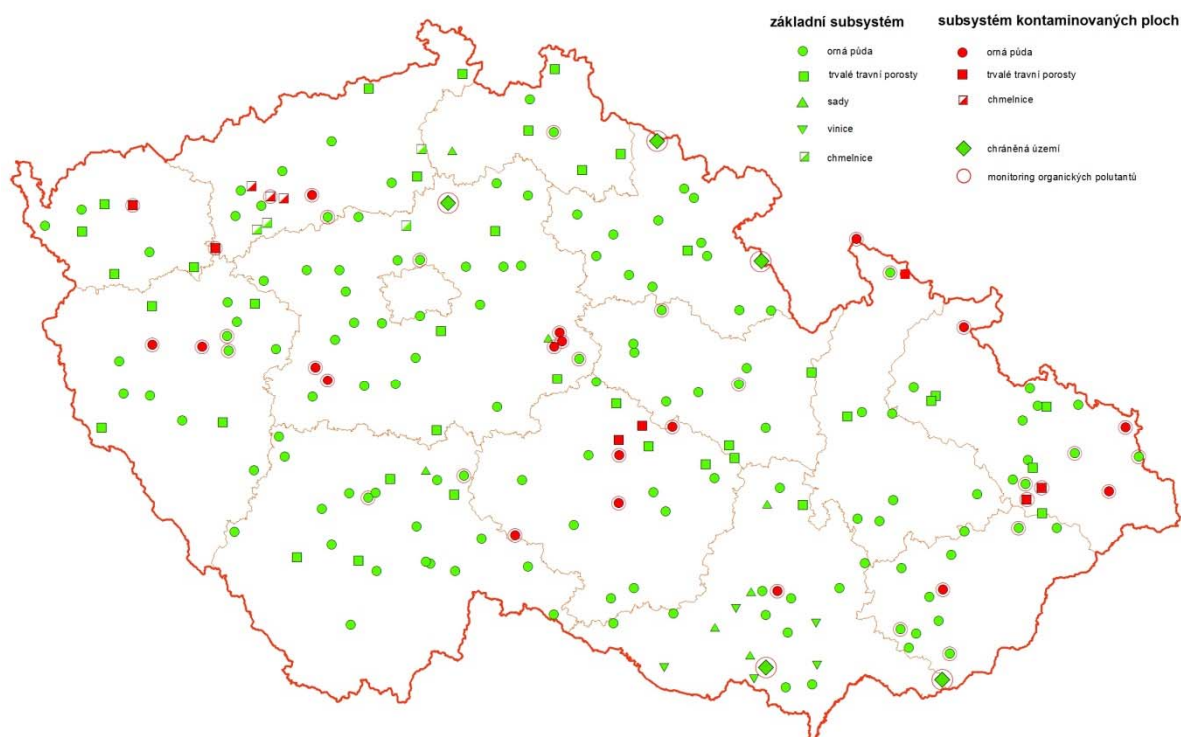
Hlavním cílem Bazálního monitoringu půd je charakterizace stavu a vývoje vybraných parametrů zemědělských půd. K dílčím cílům patří poskytování důležitých dat jako podkladů pro činnost státní správy, např. za účelem tvorby nových legislativních předpisů, při rozhodovacích procesech na úrovni obcí, dále poskytování dat za účelem hodnocení a validace analytických metod, jako podkladů pro výuku na středoškolské i vysokoškolské úrovni, anebo mohou data o půdě sloužit jako jedna z mnoha datových vrstev různým státním a výzkumným institucím.

3. METODIKA PRACÍ

3.1. Monitorovací plochy a odběr vzorků

Síť monitorovacích ploch Bazálního monitoringu zemědělských půd vznikla v roce 1992, kdy také proběhly první odběry půdních vzorků v základní síti 190 pozorovacích ploch. V roce 1995 byly odběry zopakovány za použití optimalizované metody vzorkování. V roce 1997 bylo dokončeno založení subsystému kontaminovaných ploch na lokalitách charakteristických anorganickým znečištěním, jak antropogenního, tak geogenního původu (27 pozorovacích ploch). Obrázek 1 ukazuje současné rozmístění lokalit BMP.

Obrázek 1. Lokalizace pozorovacích ploch Bazálního monitoringu půd v roce 2013 (poslední odběrová kampaň)



Hlavní zásady výběru pozorovacích ploch v základním subsystému monitoringu byly:

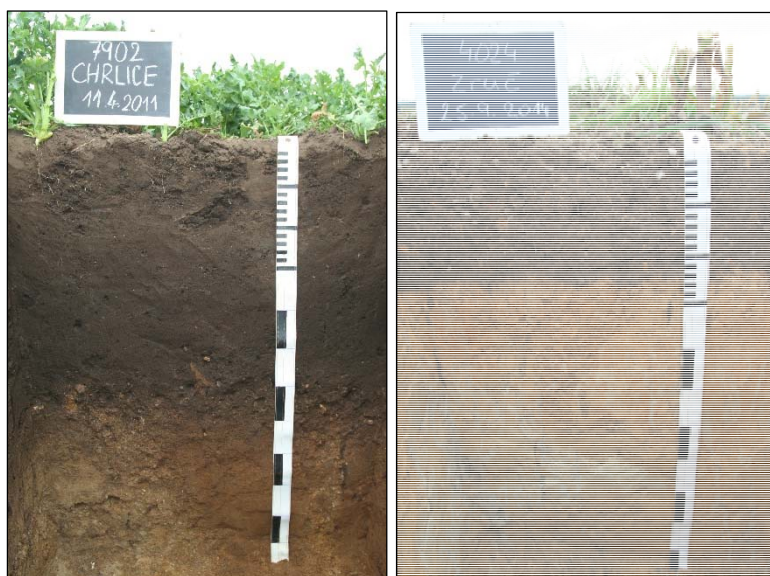
- dodržení vzájemného poměru mezi půdními typy tak, aby tento poměr odpovídal plošnému výskytu půdních typů v České republice,
- zastoupení kultur podle výskytu v České republice (graf 1),
- rovnoměrné rozložení pozorovacích míst na ploše okresu (regionu),
- vystižení rozdílných výrobních podmínek regionu.

Nejvýznamnější podmínkou pro založení plochy v subsystému kontaminovaných ploch byly nadlimitní obsahy rizikových prvků v půdě (ve smyslu tehdy platné vyhlášky MŽP č. 13/1994 Sb.).

Zdaleka ne všechny pozorovací plochy se nachází v majetku ÚKZÚZ. Většina ploch leží na pozemcích náležejících právním subjektům, které zde hospodaří způsoby, jež jsou pro naše zemědělství charakteristické. Z tohoto důvodu se v průběhu uplynulých více než 20 let změnil u některých pozorovacích ploch způsob využívání, popř. musely být některé plochy zrušeny a nahrazeny novými.

Pozorovací plochy jsou definovány jako obdélníky o délce stran 25 x 40 m; o celkové rozloze 1000 m². Každá plocha je charakterizována zeměpisnými souřadnicemi, morfologií terénu, klimatickými a půdními poměry. V těsné blízkosti každé plochy byla vykopána a popsána pedologická sonda (obrázek 2).

Obrázek 2. Pedologické sondy na orných půdách: pozorovací plochy 7902KO Chrlice (černozem modální) a 4024KO Zruč (luvizem modální)



V rámci celého souboru pozorovacích ploch monitoringu existují tři odběrová schémata:

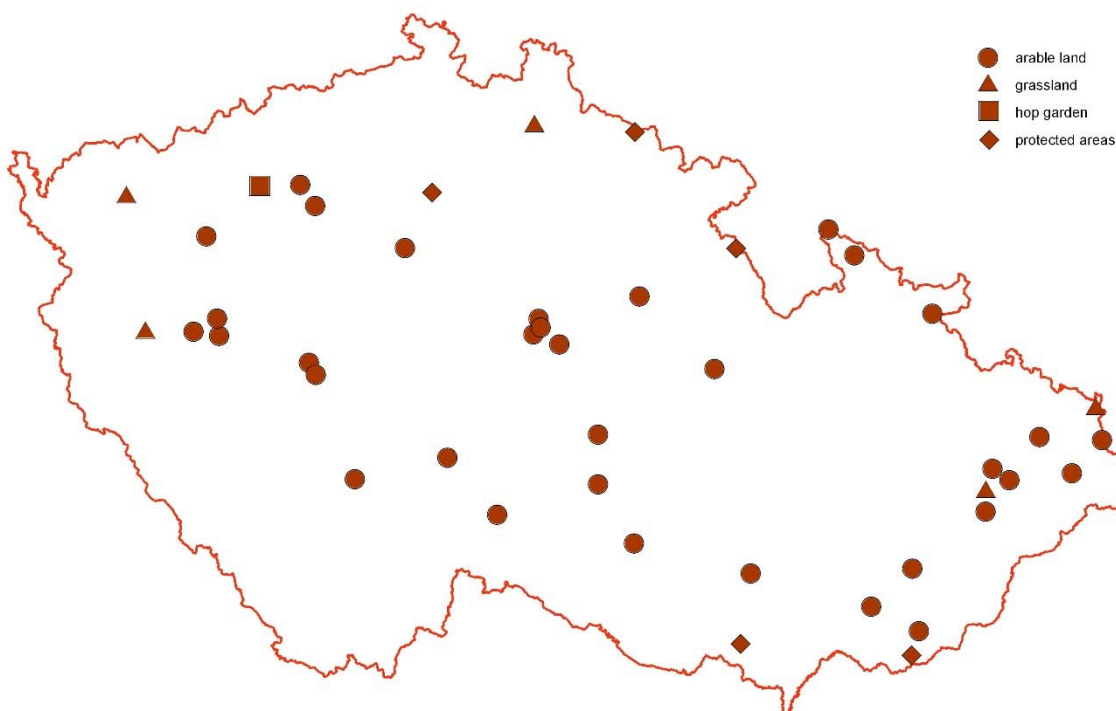
1. **Jednorázové odběry** jsou prováděny při výkopu pedologické sondy. Odebírají se neporušené půdní vzorky, tzv. fyzikální válečky z jednotlivých diagnostických horizontů ke stanovení vybraných fyzikálních vlastností půd a porušené půdní vzorky, ke stanovení chemických a fyzikálně-chemických vlastností půd. Tato stanovení jsou provedena na všech pozorovacích plochách sítě monitoringu.
2. **Základní odběry** jsou prováděny v šestileté periodě. Zjišťovány jsou především (agro)chemické vlastnosti půd. Odběry v základní periodě probíhají na všech pozorovacích plochách monitoringu.
3. **Každoroční odběry** jsou zaměřeny na **sledování stavu a vývoje znečištění půd organickými polutanty**, na možnou kontaminaci potravinového řetězce prostřednictvím zemědělských plodin a na půdní mikrobiologii. Tyto odběry probíhají na vybraném souboru pozorovacích ploch.

V rámci monitoringu organických polutantů v zemědělských půdách jsou sledovány:

- hexachlorcyklohexan HCH (izomery α -, β -, γ -, δ -),
- hexachlorbenzen HCB,
- látky skupiny DDT (o,p' a p,p' izomery DDD, DDE a DDT),
- polychlorované bifenyly PCB (kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180),
- polycyklické aromatické uhlovodíky PAH (tzv. 16 EPA PAH) – naftalen NAP, acenaftýlen ANY, acenaften ANA, fluoren FLU, fenantren PHE, antracen ANT, fluoranten FLT, pyren PYR, benzo(a)antracen BAA, chrysen CHR, benzo(b)fluoranten BBF, benzo(k)fluoranten BKF, benzo(a)pyren BAP, dibenzo(a,h)antracen DBA, benzo(g,h,i)perylene BPE, indeno(1,2,3-c,d)pyren IPY
- polybromované difenylethery PBDE (kongenery 28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 183) – pouze v letech 2012 – 2015
- vybrané účinné látky přípravků na ochranu rostlin (od 2014)

Odběry vzorků půdy pro stanovení organických polutantů probíhají na vybraných 40 pozorovacích plochách BMP (obrázek 3) a na 5 plochách v chráněných územích. V Krkonošském národním parku (Studniční hora, 9002) a CHKO Orlické hory (Bukačka, 9003) jsou odběry zajišťovány pracovníky chráněných území. V CHKO Kokořínsko (Kroužek, 9001), Pálava (Děvín, 9004) a Bílé Karpaty (Porážky, 9005) jsou odběry zajišťovány pracovníky Oddělení půdy a lesnictví.

Obrázek 3. Lokalizace monitorovacích ploch, na kterých probíhají každoroční odběry vzorků ke stanovení organických polutantů



Vzorky se do roku 2010 odebíraly ze dvou horizontů, od roku 2011 jsou POP stanovovány pouze v orničním (svrchním) horizontu:

Orná půda - samostatný vzorek z ornice (označení vzorku – O; odebírá se podle mocnosti ornice, maximálně 0–25 cm) a podorníčí (označení vzorku – P; 35–60 cm).

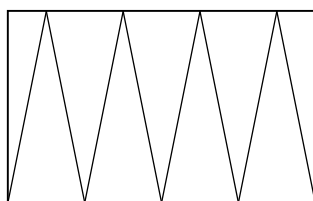
TTP - odběr ze 2 horních vrstev 0–10 cm (označení vzorku - O) a 11–25 cm (označení vzorku – P), s odstraněním svrchní drnové vrstvy.

Chmelnice - odběr ze dvou vrstev: 10–40 cm (označení vzorku - O), 40–70 cm (označení vzorku – P).

K odběru se používá Edelmanův vrták. Během odběru vzorků nesmí dojít k jakékoli kontaminaci odebíraných vzorků. Na zájmové ploše a v nejbližším okolí se nesmí kouřit a pracovní vozidlo musí parkovat ve vzdálenosti minimálně 30 m, aby se vyloučil vliv výfukových plynů a jiných provozních hmot. Při vzorkování se používá jen čisté nářadí. Pokud není možné vyhnout se kontaktu odebíraného materiálu s rukama, musí se dbát na to, aby ruce byly umyté vodou a mýdlem a nebyly ošetřené prostředky na ochranu proti slunci nebo hmyzu. Ruce by se měly mýt také po přestávkách v práci, po přeparkování vozidla či při novém odběru.

Odběr vzorku se provádí systémem tzv. po lomené čáře (obrázek 4).

Obrázek 4. Odběrové schéma vzorkování zemědělských půd při každoročních odběrech („po lomené čáře“)



Odebírá se 0,75 kg půdy z jednoho horizontu. Toto množství se přímo v terénu ručně zhomogenizuje promísením na vhodné podložce v latexových (mikrotenových) rukavicích. Při homogenizaci se odstraní hrubší skelet. Je zaznamenáno datum odběru.

Po provedené homogenizaci se vzorek vloží do mikroténového sáčku. Zabalené a označené vzorky se přepravují v chladicích boxech, poté jsou uloženy do mrazničky při teplotě -18°C a to až do doby jejich předání do laboratoře.

Terénní a vyhodnocovací práce zajišťují pracovníci Sekce zemědělských vstupů.

V období 1994–1996 byly obsahy organických polutantů sledovány na proměnlivém souboru pozorovacích ploch (jednalo se o plochy, na nichž byla pěstována pšenice). Od roku 1997 probíhá sledování na stálém souboru 35 ploch BMP + 5 ploch v chráněných územích (CHÚ), k nimž o rok později přistoupilo ještě 5 pozorovacích ploch v Opavském regionu a počet se ustálil na počtu 40 (BMP) + 5 (CHÚ).

Sledování **organochlorových pesticidů (OCP: HCH, HCB, DDT)** probíhá od roku 1994. V letech 1998 a 1999 nebyly tyto látky ve vzorcích stanovovány a analýzy byly obnoveny v roce 2000. Od roku 1994 rovněž probíhá monitoring obsahů **PCB** (shodné plochy s OCP), který však nebyl přerušen. V letech 1994–1997 byly stanovovány pouze 3 kongenery (138, 153, 180), v roce 1998 přistoupily další 3 kongenery (28, 52, 101) a od roku 2002 se stanovuje celkem 7 indikátorových kongenerů PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180, 118).

Monitoring **PAH** byl zahájen v roce 1996. V laboratořích NRL Opava bylo stanovováno 15 individuálních uhlovodíků, od roku 2006 je stanovováno 16 uhlovodíků, všeobecně známých jako 16 EPA PAH.

Metody stanovení POP a PAH jsou od roku 2004 akreditovány podle ISO 17025. V této souvislosti byla u použitých analytických metod provedena jejich validace. Pro vyhodnocení výsledků to znamená záruku jejich vyšší porovnatelnosti. Z tohoto důvodu byla **do statistické analýzy dat zahrnuta data získaná až po roce 2004** (včetně). Hodnoty nižší než limit stanovitelnosti (LOQ) byly pro statistické zpracování položeny rovno 1/2LOQ.

3.2. Principy chemických metod

Stanovení polychlorovaných bifenyků a organochlorových pesticidů ve vzorcích půdy

PCB a OCP se z předupraveného vzorku extrahují do směsi rozpouštědel hexan-aceton (v poměru 3:1). Extrakt s přidavkem vhodných vnitřních standardů se přečistí na sloupci modifikovaného silikagelového sorbentu, sirné sloučeniny se odstraní reakcí s elementární mědí a zkoncentrovaný extrakt se analyzuje metodou GC-MS ve vhodném režimu měření (SIM, MRM). Tímto postupem lze dosáhnout meze stanovitelnosti $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ sušiny vzorku pro indikátorové kongenery PCB i pro vybrané OCP.

Po celou dobu trvání monitoringu zůstal zachován princip metody, jednotlivé části postupu byly optimalizovány spolu s novým přístrojovým vybavením laboratoře. V prvních letech BMP (do roku 2000) tyto analýzy prováděla pověřená externí laboratoř, od roku 2000 jsou analýzy PCB a později i OCP prováděny výhradně v laboratořích ÚKZÚZ.

Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků ve vzorcích půdy

Polycyklické aromatické uhlovodíky se stanovují metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC). Vzorky zemin se extrahují acetonem. Připravený acetonový extrakt se přečistí a zkoncentruje na pevné fázi přes SPE kolonku C8. Nepochární látky včetně PAH se zachytí na sorbentu kolonky C8 a odtud jsou eluovány tetrahydrofuranem. Získaný eluát se analyzuje metodou HPLC na reverzní fázi s gradientovou elucí a s fluorimetrickou detekcí (kromě acenaftylenu – UV detekce). V laboratoři se používá k analýze vzorků zemin HPLC Ultimate 3000 firmy Thermo Scientific.

Metody stanovení PCB, OCP a PAH jsou od roku 2004 akreditovány podle ISO 17025.

Všechny analytické práce byly provedeny v Národní referenční laboratoři ÚKZÚZ.

3.3. Hodnocení výsledků

Podrobné hodnocení obsahů POP a PAH v jednotlivých letech je obsaženo ve výročních zprávách Kontrola a monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích. Tato zpráva je zaměřena na popis dlouhodobého stavu a případného vývoje uvedených parametrů na vybraných monitorovacích plochách BMP v období 2004 až 2015.

3.3.1. Statistické zpracování souboru dat 2004–2015

Numerické výsledky analýz byly podrobeny následujícímu statistickému zpracování:

- Deskriptivní analýza dat – výpočet aritmetického průměru, mediánu, vyhledávání minim a maxim a výpočet 0.10, 0.25, 0.75 a 0.90 percentilu – sumárně pro výsledky z let 2004–2015
- Exploratorní analýza dat – sestavení krabicových grafů (box plots) (Meloun, Militký, 2002),
- Testování statistické významnosti změn obsahů vybraných prvků mezi vybranými faktory pomocí Kruskal-Wallisovy neparametrické analýzy rozptylu a následným testováním rozdílů mezi úrovněmi faktorů pomocí tzv. Vlastního testu (Regular test), (Hendl, 2006, Hintze, 2015)

Do statistického zpracování byly zahrnuty všechny hodnoty stanovených látek; hodnoty nižší než mez stanovitelnosti (LOQ) byly položeny rovno 1/2LOQ.

Při testování rozdílů za pomoci neparametrické ANOVY byl zjišťován vliv faktorů 1) odběrových let, 2) horizontů, 3) kultur. Byl-li vliv faktoru statisticky významný, tj. nenáhodný, bylo provedeno vícenásobné testování (testování statistické průkaznosti rozdílů mezi úrovněmi faktoru). V případě subsystémů a půdních vrstev u všech kultur vyjma TTP měl faktor pouze dvě úrovně, proto je stanovení statistické významnosti vlivu faktoru prakticky totožné s vícenásobným porovnáním. V případě kultur má faktor pět úrovní. Proto na stanovení statistické významnosti vlivu faktoru navazuje určení statistické průkaznosti rozdílů mezi úrovněmi faktoru (jednotlivými kulturami) metodou vícenásobného porovnání.

Pro statistické zpracování byly použity programy MS Excel 2010, NCSS 10.

3.3.2. Vyhodnocení obsahů rizikových látek v půdách z hlediska limitních hodnot

Zjištěné obsahy rizikových látek byly porovnány s platnými limitními hodnotami pro zemědělské půdy.

V roce 2015 vstoupila v platnost novela zákona č. 334/1992 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu (zákon č. 41/2015 Sb.). Tento zákon zásadně změnil přístupy v hodnocení znečištění zemědělské půdy tím, že zavedl dvoustupňový systém limitů (tzv. preventivní a indikační hodnoty). Podle tohoto systému jsou obsahy vybraných látek (a prvků) nejdříve porovnávány s *preventivními hodnotami*, které představují horní požadové hranice obsahů rizikových látek (a rizikových prvků) v půdě. Překročení těchto hodnot neznamena konkrétní riziko, ale naznačuje možné ohrožení plnění některých funkcí půdy. Na zemědělské půdě, kde bude zjištěno překročení preventivní hodnoty, bude nezbytné dodržovat určitá opatření a omezení tak, aby již nedocházelo k dalšímu zvyšování obsahů prvků či látek v půdě.

Dalším „stupněm“ hodnocení jsou *indikační hodnoty*. Indikačními hodnotami se rozumí obsahy rizikových látek (nebo rizikových prvků) v zemědělské půdě, při jejichž překročení dochází k ohrožení zdravotní nezávadnosti potravin nebo krmiv, přímému ohrožení zdraví lidí nebo zvířat při kontaktu s půdou a negativnímu vlivu na produkční funkci zemědělské půdy. Rizika a případná nápravná opatření pak řeší příslušné instituce – Česká inspekce životního prostředí (ČIŽP), Státní zemědělská a potravinářská inspekce (SZPI), Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ), Státní veterinární správa (SVS) a krajské hygienické stanice. Tyto úpravy vstoupily v platnost dne 1. 4. 2015.

Zmiňované preventivní a indikační hodnoty jsou definovány v novém prováděcím právním předpisu – ve vyhlášce č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., která nabyla účinnosti dne 1. června 2016.

3.3.3. Mapy obsahů POP a PAH na monitorovacích plochách BMP

Lokality odběru směsných vzorků jsou prostorově určeny v souřadnicích S-JTSK. K souřadnicím jsou připojeny výsledky analýz v jednotkách $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Mapové interpretace jsou prováděny v geografickém informačním systému ArcGIS v.10.

Obsahy rizikových látek v půdě jsou v kartodiagramech (přílohy 3 a 4) zobrazeny pomocí pětibodové stupnice. Horní hranice stupnice je zároveň preventivní hodnotou podle vyhlášky č. 153/2016 Sb.

Prezentovaná forma mapových a statistických výstupů databáze poskytuje základní informace o obsazích vybraných rizikových látek v půdách České republiky.

3.3.4. Hodnocení změn za období 2004–2015

Pro hodnocení změn a případných trendů byly ze souboru pozorovacích ploch Bazálního monitoringu půd vybrány ty plochy, které jsou v databázi monitoringu od začátku sledování dosud (tzn., že nebyly v průběhu monitoringu z jakýchkoli důvodů zrušeny, posunuty, či založeny jako nové plochy), jsou kontinuálně obhospodařovány jedním způsobem (nedošlo na nich ke změně kultury) a nezměnilo se jejich umístění v terénu (způsobené např. rozdělením pozemku více nájemcům, rozdílným hospodařením na pozorovací ploše, zástavbou, půdně-klimatickými změnami, jež opět vedly k rozdílnému využívání plochy). Celkem se jedná o 40 ploch (tabulka 1).

Tabulka 1. Struktura souboru BMP pro hodnocení změn a případných trendů POP a PAH v období 2004 až 2015 (tzv. stabilní plochy)

	Základní subsystém	Kontaminovaný subsystém	Chráněná území	Monitoring půd ČR (celkem)
orná půda	15	17	-	32
trvalé travní porosty	1	1	-	2
sady	-	-	-	-
vinice	-	-	-	-
chmelnice	-	1	-	1
Chráněná území	-	-	5	5
celkem	16	19	5	40

K charakteristice změn parametrů v uvedeném období byla použita vizualizace průběhu jednotlivých parametrů na všech stabilních sledovaných monitorovacích plochách.

4. VÝSLEDKY

Data z vybraných monitorovacích ploch BMP byla zpracována podle kapitoly 3.3.1. Deskriptivní statistika pro jednotlivé hodnocené parametry je uvedena v příloze 1, popř. přímo v textu. Krabicové grafy naleznete v příloze 2. V příloze 3 a 4 jsou zpracované kartodiagramy obsahů POP a PAH.

Obsahy rizikových látek byly dále hodnoceny vzhledem k nově platným *preventivním a indikačním* hodnotám stanoveným vyhláškou MŽP č. 153/2016 Sb. *Preventivní hodnoty* představují horní mez variability přírodního a difúzně-antropogenního pozadí a vymezují obsahy, pod jejichž úrovní nedochází k poškozování funkcí půdy. Překročení těchto hodnot ještě nepředstavuje konkrétní riziko, ale v takovém případě již na pozemky nesmí být aplikovány žádné materiály, v jejichž důsledku by se dále zvyšovala koncentrace těchto látek v půdě – např. kaly ČOV a sedimenty. Jejich překročení je varováním a důležitým upozorněním pro zemědělce, které by mělo směřovat k udržitelnému hospodaření na půdě tak, aby již nadále nedocházelo k následnému přímému vnášení rizikových látek do ohrožené půdy.

Nový systém hodnocení půd dále zahrnuje tzv. *indikační hodnoty* jako druhý stupeň hodnocení půdy. Tyto limity byly navrženy za účelem ochrany kvality a kvantity zemědělské produkce a ochrany zdraví lidí a zvířat.

Vyhláška č. 153/2016 Sb. hodnotí rizikové látky takto:

- HCH (suma izomerů α -, β -, γ -, δ -)
- HCB
- DDT (suma o,p' a p,p' izomerů DDD, DDE a DDT)
- PCB (suma kongenerů 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)
- PAH (suma vybraných 12 PAH) – NAP, PHE, ANT, FLT, PYR, BAA, CHR, BBF, BKF, BAP, BPE, IPY

Preventivní hodnota každého sledovaného parametru a počet vzorků, resp. monitorovacích ploch překračujících tuto hodnotu, je uvedena v tabulce 2. Indikační hodnoty nebyly překročeny.

Tabulka 2. Preventivní hodnoty obsahů rizikových látek v zemědělské půdě podle vyhlášky č. 153/2016 Sb. ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ suš.) a počet vzorků a ploch BMP s nadlimitními obsahy uvedených prvků (2004 až 2015)

	Σ PAH	Σ PCB	Σ DDT	HCB	Σ HCH
Preventivní hodnota (PH)	1,0	0,02	0,075	0,02	0,01
Počet vzorků s překročením PH	93	26	83	3	1
Počet ploch s překročením PH	18	3	16	3	1

4.1. Hexachlorcyklohexan (HCH)

Hexachlorcyklohexan je syntetická chemická látka tuhého skupenství vyskytující se v osmi chemických formách (izomerech). HCH byl vyráběn a užíván jako insekticid k ochraně ovoce, zeleniny, lesních porostů, k moření osiva, ale také k likvidaci lidských a zvířecích parazitů (vší a zákožky svrabové). Nejsilnějším insekticidním účinkem disponuje izomer gama, který se v 99% čistotě nazývá lindan. Lindan byl často používán ve směsi s DDT; po jeho zákazu se v ČR i nadále několik let používal k moření osiva. Technický HCH je směsí různých izomerů – kromě γ -HCH obsahuje také α -, β -, δ - a ϵ - izomery v různém množství.

Jednotlivé izomery mají značně odlišné vlastnosti a tím i chování v prostředí. Zjednodušeně lze například říci, že α -HCH je volatilní látka, zatímco β -HCH je v prostředí velmi stabilní, γ -HCH snadno podléhá degradaci a i ve srovnání s jinými POP (DDT, heptachlor, ...) vykazuje vyšší rozpustnost ve vodě a tenzi par a proto i vyšší mobilitu v atmosféře i hydrosféře.

V atmosféře se HCH může vyskytovat ve formě navázané na prachové částice nebo jako plyn a takto být transportován na dlouhé vzdálenosti. Atmosférickou depozicí může přecházet do půdy a vody. V půdě, sedimentech a vodě se biologicky rozkládá na méně toxické sloučeniny, tento proces je však pomalý.

Na území ČR byl technický HCH od roku 1956 aplikován pouze v lesích. Výroba a použití lindanu (prakticky 100% γ -HCH) je v současné době v ČR zakázáno (ATSDR, 2016).

HCH je značně toxický pro hmyz a ryby. Je to také látka nebezpečná pro člověka – zvyšuje pravděpodobnost onemocnění rakovinou, podráždění dýchacích cest, poškození jater a ledvin a poškození funkce štítné žlázy. α -, β - a γ - isomery HCH jsou dle agentury IARC stanoveny jako skupina 2B - pravděpodobné lidské karcinogeny.

Obsahy HCH v evropských půdách jsou regionálního charakteru. Na počátku 90. let (1990–1991) prováděl McGrath (1995) průzkum zemědělských půd v Irsku. Suma HCH se pohybovala v rozmezí 0 až 12,4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Mnohem větší rozsah obsahů sumy HCH byl zjištěn v ornici rumunských zemědělských půd (1992–1998). Rozsah činil 1–715 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, průměr 35 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Motelic et al., 2001). V letech 1993 až 1995 byl proveden průzkum půd v okolí Krakova a Katowic (Polsko). Zatímco v okolí Katowic rozsah obsahů sumy HCH odpovídá výsledkům Bazálního monitoringu půd (1,1–11 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), v okolí Krakova jsou obsahy i 10x vyšší (0,36–110 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Rozsáhlý průzkum byl v letech 1986–1989 proveden na Slovensku. Průměrný obsah γ -HCH byl 25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, přičemž obsahy klesaly směrem od východu na západ. Následné vzorkování bylo provedeno v letech 1991–1992 a ukázalo přibližně 30násobný pokles obsahů v půdě (0,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Trend poklesu obsahů byl potvrzen vzorkováním v letech 1992–1993 (průměr také 0,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) (Holoubek et al., 2000). Někteří autoři uvádí poločas rozpadu lindanu v půdě 3–4 roky.

V půdách ČR se HCH nachází v minimálních množstvích. Výjimku tvoří vysoce kontaminované lokality, např. lokality s dřívější výrobou HCH (Spolana Neratovice), skládky HCH (Ostrov nad Ohří) apod.

ÚKZÚZ stanovuje 4 izomerní modifikace HCH, pro výpočty byly obsahy jednotlivých izomerů sečteny (tabulka 3). V drtivé většině případů jsou nálezy jednotlivých izomerů menší než LOQ. Obsahy nad mezí stanovitelnosti byly nalezeny pouze na 10 plochách BMP, z toho na 7 plochách se jedná o opakované nálezy. Nejvyšší obsahy byly naměřeny na ploše 5903KO (k.ú. Žatec, chmelnice). Obsahy HCH na této lokalitě jsou statisticky významně vyšší ve srovnání s ostatními kulturami. Dále byla testována statistická průkaznost rozdílů v rámci kultur a to mezi horizonty a mezi jednotlivými roky – statisticky významné rozdíly nebyly nalezeny.

Opakované nálezy HCH se vyskytují také na dvou plochách v chráněných oblastech – 9001 (Kroužek, Kokořínsko) a 9002 (Studniční hora, KRNP).

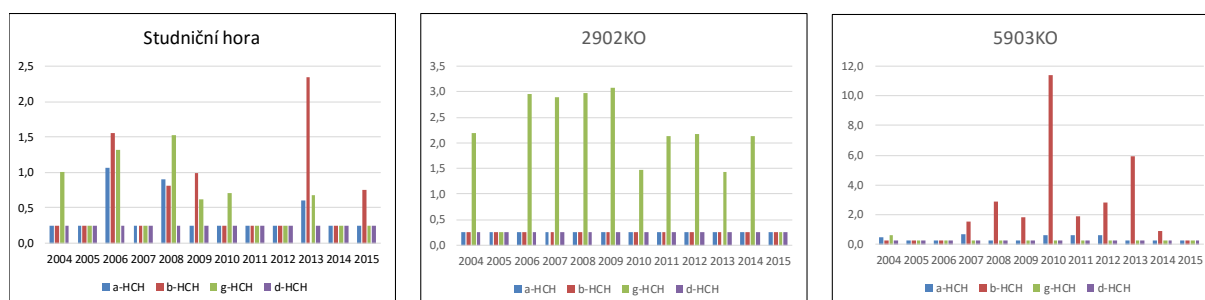
Tabulka 3. Deskriptivní statistika obsahů sumy HCH na monitorovacích plochách BMP (2004–2015; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ suš.)

Suma HCH ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	1,14	1,00	4,46	1,00	1,00	1,00	1,00	1,37
	p	1,12	1,00	3,88	1,00	1,00	1,00	1,00	1,42
TTP	O	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	p	1,02	1,00	1,35	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Chmelnice	O	3,43	1,00	12,5	1,00	1,30	2,67	3,75	6,65
	p	2,41	1,00	8,68	1,00	1,00	1,13	2,66	8,68
Chráněná území	O	1,31	1,00	5,53	1,00	1,00	1,00	1,00	1,75
	p	1,03	1,00	1,35	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

(Hodnota $1,00 \mu\text{g.kg}^{-1}$ znamená, že obsahy všech izomerů (α -, β -, γ -, δ -) byly nižší než mez stanovitelnosti, LOQ = $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$)

V půdních vzorcích z lokality 5903KO (Žatec) nacházíme β -izomer HCH a zřídka α -izomer. Ve vzorcích orných půd z okolí Příbrami, Plzně a Zlína je pravidelně detekován pouze γ -izomer. α -, β - i γ - izomery v různém poměru jsou detekovány ve vzorcích ze Studniční hory v Krkonošském národním parku (obrázek 5).

Obrázek 5. Vybrané monitorovací plochy BMP s různými profily HCH ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)



Přítomnost γ -HCH v půdních vzorcích není neobvyklá, vzhledem k možné aplikaci lindanu a zároveň také vzhledem k chování jednotlivých izomerů HCH v průběhu dálkového transportu. Předpokládá se, že γ -HCH se v atmosféře více sorbuje na pevné částice, spolu s nimi je vymýván suchou a mokrou depozicí a je transportován na mnohem kratší vzdálenosti od zdroje než α -HCH, který je transportován v plynné fázi. Dále mohou být α - a γ - izomery transformovány na mnohem méně těkavý β - izomer HCH, který má spíše tendenci akumulovat se v půdě (Syed et al., 2013). Studniční hora je nejvýše položená monitorovací plocha (1 550 m n. m.) a obsahy HCH (a dalších látek) jsou ovlivněny tzv. vyčesávacím efektem. Snad tedy lze předpokládat, že toto je důvod, proč se v půdních vzorcích ze Studniční hory objevuje kromě γ -HCH také α -HCH a zvýšené obsahy β -HCH.

K odlišení nedávných a lokálních emisí lindanu od starých emisí a dálkového transportu z oblastí, ve kterých se stále používá technický HCH, se využívá podílů α -/ γ -HCH (Dvorská, 2006, Syed et al., 2013). Při použití tohoto podílu by tedy nálezy z plochy 2902KO indikovaly spíše recentně aplikovaný lindan (vysoké procento g-HCH, nízký podíl α -/ γ -HCH), zatímco na ploše 5903KO spíše emise dříve aplikovaného HCH (nálezy β -izomeru mohou indikovat transformaci α - a γ - izomerů na β - izomer a relativně časté použití HCH v historii).

Z hlediska hodnocení látek podle vyhlášky č. 153/2016 Sb. lze konstatovat, že ze skupiny sledovaných organochlorových pesticidů (OCP), jsou HCH a HCB nejméně problematické (tabulka 2). K překročení současné preventivní hodnoty pro HCH došlo pouze 1x a to v roce 2010 na ploše 5903KO v k.ú. Žatec (chmelnice).

4.2. Hexachlorcyklobenzen (HCB)

Hexachlorbenzen je syntetická látka, připravená a využívána člověkem jako pesticid. Jedná se o chlorovaný aromatický uhlovodík, prakticky nerozpustný ve vodě, ale silně rozpustný v tucích a schopný bioakumulace. HCB je těkavý a proto je řazen do skupiny těkavých organických sloučenin VOC (Holoubek et al., 2000, IRZ, 2016). Podléhá transportu na velké vzdálenosti a jeho stopová množství lze zaznamenat ve všech složkách životního prostředí, a to i na velmi odlehlých lokalitách.

Byl široce využíván jako fungicid pro ochranu osiva, půd, rostlin a lesů od začátku 50. let minulého století. V roce 1988 bylo v EU obchodování a používání HCB pro ochranu rostlin zakázáno. Kromě toho je využíván k výrobě dalších průmyslových látek (např. chlorovaných rozpouštědel). HCB může být také generován během výroby jiných chlorovaných pesticidů. Využíván je dále v metalurgickém průmyslu, např. při výrobě hliníku.

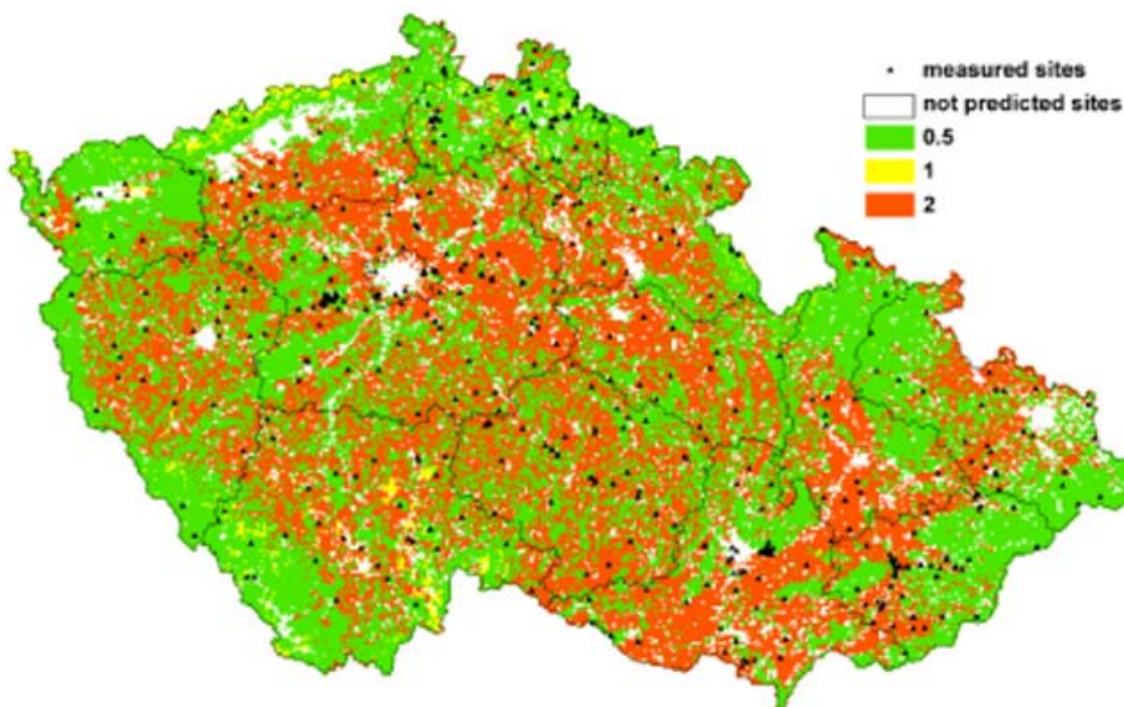
Výroba chlorovaných rozpouštědel, výroba a aplikace pesticidů obsahujících HCB jako znečišťující příměs a neadekvátní spalování Cl-odpadů je v současné době považována za hlavní zdroj HCB v prostředí (Holoubek et al., 2000).

Za sekundární zdroje HCB v životním prostředí lze označit půdy, vodní ekosystémy i biotu, včetně člověka. V těchto složkách životního prostředí došlo díky dlouhodobému používání této látky k její akumulaci a při vhodných podmínkách se HCB může z těchto matric uvolnit a stát se opět součástí globálního koloběhu látek. Např. v případě půdy a terestrické vegetace dochází k uvolňování (těkání) HCB do atmosféry hlavně v teplejších částech roku, v případě sedimentů může být HCB uvolněn po změně sorpčních vlastností, např. změny pH v důsledku acidifikace a eutrofizace. Degradace v atmosféře je extrémně pomalá, poločas života je 80 dnů. Poločas rozpadu v půdě je odhadován na 6 let.

HCB je díky svým vlastnostem velmi nebezpečná látka, která i v malých množstvích velmi negativně ovlivňuje všechny složky životního prostředí. Ohrožuje mnohé živé tvory a může způsobit poškození citlivých rovnováh v jednotlivých ekosystémech. Významně ohrožuje zdraví člověka, protože sice není látkou akutně toxickou, ale její dlouhodobější účinky jsou o to závažnější. U osoby zasažené touto látkou může dojít k extrémnímu zvýšení rizika onemocnění rakovinou, k ohrožení vývoje plodu, k dráždění očí, nosu, dýchacích cest, kůže, k poškození jater a ledvin a k poškození funkce štítné žlázy. HCB je dle agentury IARC zařazen do skupiny 2B - pravděpodobné lidské karcinogeny.

Při průzkumech v jižní části Polska v letech 1993–1994 byly zjištěny obsahy HCB v okolí Krakova v rozpětí 0,19–9,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, v okolí Katowic 0,46–60 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Holoubek et al., 2000). V provincii Pujab (Pakistan) bylo v roce 2011 odebráno 50 půdních vzorků (0–5 cm), ve kterých rozsah HCB činil 0,29 až 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Syed et al., 2013).

Mapa rozložení koncentrací HCB v půdách ČR publikovaná Komprdovou et al. (2013) ukazuje zvýšené koncentrace HCB v zemědělských půdách, ale zároveň i v horských oblastech. HCB je (např. proti DDT) v prostředí více pohyblivé, především podléhá opakovanému procesu vytékávání a depozice v důsledku periodických teplotních změn. K podobnému procesu kondenzace dochází i při pohybu vzdušných mas nad horskými oblastmi (obrázek 6).

Obrázek 6. Prostorová distribuce zásob HCB (kg.km^2) v rozlišení 1 km^2 (Komprdová et al., 2013)

Rozsah obsahů HCB v zemědělských půdách BMP činí $< 0,5\text{--}52,1 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ a mediány rostou v pořadí TTP $<$ orná půda $<$ chmelnice. Obsahy v orné půdě jsou statisticky významně vyšší než obsahy v TTP a CHÚ. Na plochách s ornou půdou obsahy HCB v průběhu posledních čtyř let klesají; medián z roku 2015 je významně nižší, než hodnoty ze všech předchozích let. U ostatních kultur nebyly rozdíly mezi roky zaznamenány.

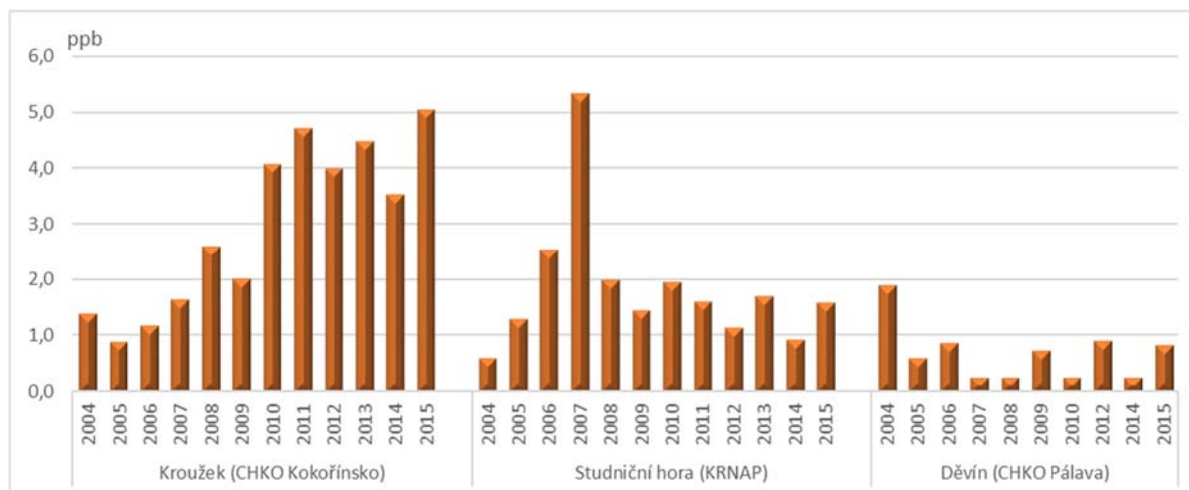
Tabulka 3. Deskriptivní statistika obsahů sumy HCB na monitorovacích plochách BMP (2004–2015; $\mu\text{g.kg}^{-1} \text{ suš.}$)

Suma HCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	4,13	$< 0,5$	52,10	1,00	2,00	2,94	4,78	9,12
	p	3,39	$< 0,5$	19,50	$< 0,5$	1,18	2,46	4,10	7,80
TTP	O	1,54	$< 0,5$	3,19	$< 0,5$	0,54	1,84	2,51	2,70
	p	1,75	$< 0,5$	5,05	$< 0,5$	0,25	1,81	2,93	3,26
Chmelnice	O	7,56	3,77	9,98	5,11	6,74	7,72	8,91	9,66
	p	6,92	2,16	18,4	2,16	3,10	6,48	7,83	18,4
Chráněná území	O	1,22	$< 0,5$	5,33	$< 0,5$	$< 0,5$	0,60	1,64	3,99
	p	0,43	$< 0,5$	2,61	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	0,94

Trvale zvýšené obsahy nad $10 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ (průměr $14,4 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$) jsou zjišťovány ve východní části republiky na ploše 7901KO (k.ú. Malenovice). Průměrné obsahy od 5 do $10 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ lze očekávat zejména v západní části ČR (příloha 3).

Medián obsahů HCB v půdách z chráněných území je nejnižší z uvedených kultur. Nejvyšší obsahy jsou nalézány ve vzorcích z lokality Kroužek v CHKO Kokořínsko. HCB je jediný ze sledovaných POP, kde Studniční hora z hlediska obsahů POP v půdách chráněných území nedominoval (obrázek 7).

Obrázek 7. Obsahy HCB na vybraných monitorovacích plochách z chráněných lokalit.



Preventivní hodnota pro obsah HCB v půdě je vyhláškou č. 153/2016 Sb. stanovena na 0,02 mg.kg⁻¹. K překročení preventivní hodnoty pro HCB dochází v zemědělských půdách pouze sporadicky. Preventivní hodnota pro HCB byla v období 2004–2015 překročena pouze ve třech vzorcích na třech monitorovacích plochách. Z toho ve dvou vzorcích byly stanoveny obsahy HCB těsně nad preventivní hodnotou a při započítání nejistoty stanovení by vzorky musely být hodnoceny jako vyhovující.

4.3. Látky skupiny DDT

Pod pojmem DDT se nechápe pouze p,p'-DDT (vlastní účinná látka – dichlordifenyiltrichloretan), ale celá skupina látek blízkých. Při výrobě vzniká o,p'-DDT a také p,p'-DDD a o,p'-DDD (dichlordifenyldichloretan). Primárním degradačním produktem je DDE (dichlordifenyldichloretalen).

Čistý DDT je bílá krystalická látka téměř bez zápachu. Technický DDT je bílá voskovitá pevná látka s charakteristickým sladkým zápachem. Komerční DDT preparáty obsahují příměsi DDE a DDD, které se chemicky podobají DDT (IRZ, 2016).

DDT a jeho metabolity jsou velmi stálé, málo těkavé sloučeniny lipofilní povahy s nízkou rozpustností ve vodě a výraznou schopností se jednak kumulovat v tukových tkáních organismů a jednak se adsorbovat na povrchy tuhých částic. Tyto vlastnosti způsobují vysokou perzistenci v životním prostředí, pronikání do potravních řetězců a vedou k ohrožení živočichů především na vyšších trofických úrovních (predátoři, vč. člověka). V prostředí je DDT rozkládán chemicky (hydrolýza, fotolýza) a biochemicky živými organismy ve vodě a půdě (Holoubek, 2000).

DDT bylo uvedeno na trh v roce 1939 a velmi rychle došlo k jeho celosvětovému rozšíření. V průběhu 60. let se objevily alarmující zprávy o výskytu reziduí DDT (a dalších lipofilních organochlorových pesticidů) prakticky ve všech složkách životního prostředí a o jejich negativních ekotoxikologických vlastnostech, což vedlo k postupnému zákazu DDT a příbuzných látek prakticky ve všech zemích světa. (Především v Africe ale k omezení používání nedošlo z důvodu boje s malárií. Naopak mezi roky 1995 a 2005 vzrostla aplikace DDT trojnásobně.) (Holoubek, 2009)

Zákaz výroby DDT v bývalém Československu platí v české části od roku 1974, na Slovenku od roku 1976; stávají zásoby však mohly být využity. I nadále byly vyráběny přípravky s obsahem DDT proti vši vlasové, hlavně v období jejího značného rozšíření v letech 1978–1979 (Peterka, 1999).

DDT může vstupovat do těla především orálně (hlavně kontaminovanou potravou) nebo inhalačně. Kůži se vstřebává špatně, rychlost se ovšem zvyšuje, pokud je kůže mastná. Většina DDT má větší velikost aerosolových částic, proto se po inhalaci usazuje hlavně v horních cestách dýchacích. Vstřebávání z gastrointestinálního traktu je pomalé. DDT a jeho rozkladné produkty se kumulují v těle, především v tukových tkáních. V těle se také v malé míře rozkládá na méně toxický DDE, který se opět ukládá v tukových tkáních. Druhým metabolickým produktem je DDD, který se dále degraduje na vodorozpustný produkt vylučitelný močí. DDT může procházet placentou a do mateřského mléka. Akutní expozice DDT ovlivňuje nervový systém. Způsobuje bolesti hlavy, únavu, zmatenost, podrážděnost, třes a křeče. Po ukončení expozice příznaky postupně vymizí. Chronická expozice vede k poškození jater a narušuje metabolismus a funkci steroidních hormonů. Agentura EPA i IARC řadí DDT (i DDE a DDD) mezi pravděpodobné lidské karcinogeny. Expozice prachům DDT dráždí oči a dýchací cesty. Z výsledků u zvířat lze i u lidí předpokládat ovlivnění reprodukčního systému a zdravého vývoje plodu (IRZ, 2016).

Hlavním zdrojem DDT v půdě bylo jeho používání jako pesticidu. Při manipulaci s DDT mohlo docházet ke kontaminaci povrchových vod a atmosféry. V současné době může docházet ke vstupu do atmosféry prostřednictvím evaporace DDT z povrchu půdy, a nebo např. větrnou erozí (DDT se silně váže na půdní částice). V atmosféře je DDT adsorbováno na pevné částice a takto je transportováno na velké vzdálenosti. Následně dochází k redepozici DDT na povrch Země. V atmosféře dochází k fotolytickému rozkladu DDT, poločas rozpadu je pouhé 2 dny. V půdě DDT podléhá mikrobiálnímu rozkladu na DDE a DDD, poločas rozpadu je odhadován na 2–15 let. Někteří autoři, např. Martijn et al. (1993), uvádí na základě polních pokusů s 15ti letou aplikací přípravků DDT jako poločas rozpadu pro p,p'-DDT cca 20 let, pro o,p'-DDT 15–20 let.

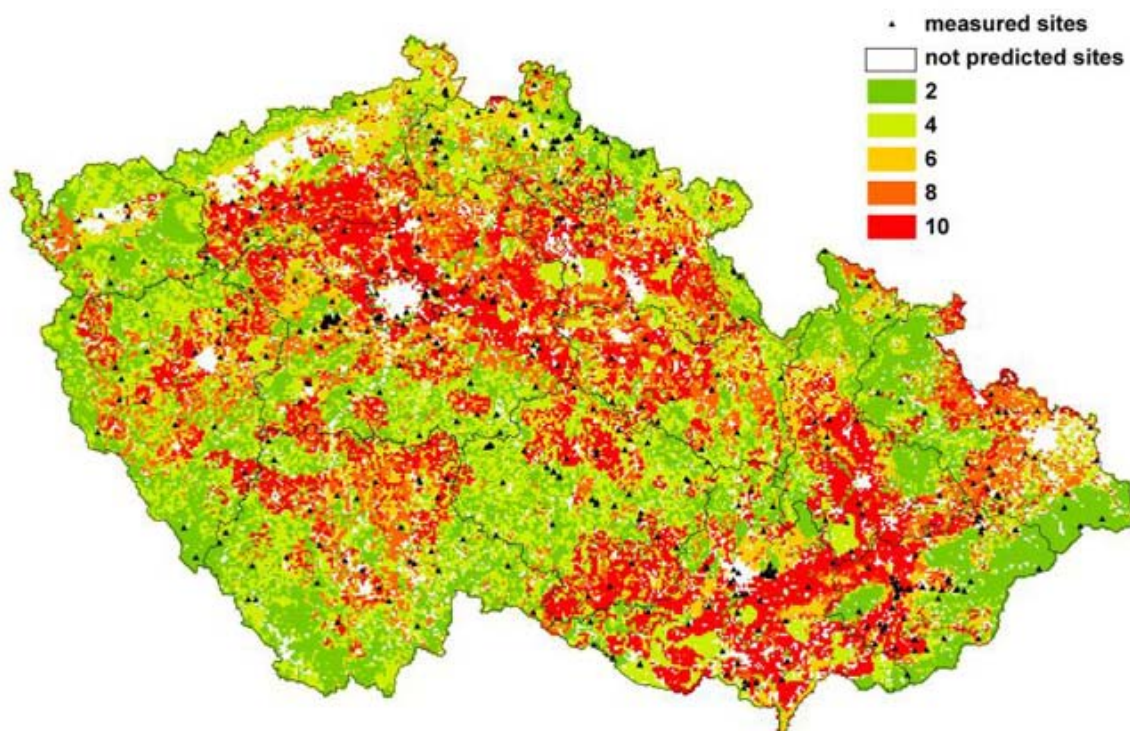
Průměrné obsahy DDT v půdách Mexika (stát Yucatan, produkce zeleniny) jsou $82,69 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Corona-Cruz et al., 1999). (Mexiko ještě v roce 1992 vyrábělo 1000 t DDT.) Andrade (2005) zjistil v obdělávaných půdách v Argentině obsahy sumy DDT až $12000 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (!), přičemž nejvyšší obsahy byly nalezeny na nejstarších farmách. Obsah DDT mírně klesal s hloubkou, projevovala se také významná závislost na obsahu organické hmoty. Na konci 90. let proběhl relativně rozsáhlý průzkum půd v Kanadě (provincie Saskatchewan). Byly odebrány vzorky zemědělské půdy, dále vzorky ze struh podél cest a také v rezervaci Prince Albert National Park (Bailey et al., 1999). Ve vzorcích s obsahy DDT nad mezí detekce se suma DDT pohybovala v rozmezí $2\text{--}89 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Nejvyšší obsahy pocházely z národního parku – zdrojem bylo používání DDT k hubení moskytů. Očekávaly se také zvýšené obsahy ve vzorcích ze struh a to z důvodu likvidace zárodků hmyzu a i to se potvrdilo. Na počátku 90. let (1990 až 1991) prováděl průzkum půd (Irsko) na obsahy organických polutantů včetně p,p'-DDT a jeho degradačních produktů také McGrath (1995). Kromě jiného odebíral i vzorky zemědělské půdy (0–10 cm). Ve většině případů zjistil nízké obsahy DDT, pouze u dvou půd činila suma DDT kolem $90 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Rozsah sumy DDT ve vzorcích zemědělských půd byl $0,02\text{--}89,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$. V Rumunsku se hladina DDT v ornici zemědělských půd pohybuje v rozmezí $1\text{--}2458 \mu\text{g.kg}^{-1}$, průměr $86 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Motelic et al., 2001). V průzkumu prováděném v Polsku v letech 1993–1994 byly v okolí Krakova zjištěny rozsahy sumy DDT v rozpětí $4,3\text{--}2\,400 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a v Katowic $23\text{--}260 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Holoubek et al., 2000).

Hladiny DDT a metabolitů se na konci 70. let pohybovaly v zemědělské půdě kolem $2000 \mu\text{g.kg}^{-1}$; v neobdělávané půdě $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Velíšek, 1999). Rozložení obsahů DDT v ČR komentuje Holoubek et al. (2000) takto: charakteristické jsou zvýšené obsahy ve vzorcích z Krušných a Lužických hor a Krkonoš (vyplývající ze sousedství s bývalou NDR, kde v 80. letech bylo DDT masívně používáno k ochraně před

kůrovcem) s výrazným poklesem obsahů východním směrem, tzn. do centra republiky a směrem k jižním hranicím (Šumava). Tento trend je patrný nejen na sumě DDT, ale také na procentuálním zastoupení mateřské sloučeniny DDT v celkové sumě – procentuální zastoupení DDT výrazně klesá uvedeným směrem, což znamená, že suma DDT je tvořena především metabolity a tedy se jedná o starou zátěž. Výrazně nízké procentuální zastoupení DDT v sumě DDT je v oblasti Šumavy a jižních Čech.

Komprdová et al. (2013) sestavila mapy prostorového rozložení koncentrace DDT a jeho metabolitů v půdách ČR. Z obrázku 7 je patrné, že nejvyšší koncentrace DDT se nachází v zemědělských půdách v nížinách, tedy v místech původní aplikace před několika desítkami let. DDT je tedy v prostředí značně odolné vůči rozkladu a málo pohyblivé. Zvýšené koncentrace lze také najít v místech se starými zátěžemi. Oproti tomu relativně nízké koncentrace se nachází na horách a v oblastech pokrytých lesy. V horských oblastech jsou koncentrace způsobeny „pohybem“ DDT v prostředí, neboť i tato látka se díky dálkovému transportu nachází na místech, kde nebyla nikdy aplikována.

Obrázek 7. Prostorová distribuce zásob DDT (kg.km^2) v rozlišení 1 km^2 (Komprdová et al., 2013)



Základní statistika obsahů látek skupiny DDT je uvedena v tabulkách 4–7. Na plochách BMP obsahy vzrůstají v pořadí chráněná území < TTP < orná půda < chmelnice. Obsahy látek skupiny DDT jsou na lokalitě s chmelnicí statisticky průkazně vyšší, než v ostatních kulturách. Statisticky průkazně vyšší jsou také obsahy látek skupiny DDT v ornici, proti podorniči a to ve všech kulturách kromě TTP. Vyšší hodnoty obsahů DDT lze očekávat v západních Čechách a v jižní části republiky.

Tabulka 4. Deskriptivní statistika obsahů sumy DDE na monitorovacích plochách Bazálního monitoringu půd (2004–2015; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ suš.)

Suma DDE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	26,0	0,50	339	2,09	3,32	8,54	22,0	56,3
	p	19,0	0,50	278	1,09	1,96	5,19	17,9	44,5
TTP	O	4,64	0,88	15,2	1,03	1,99	4,37	6,08	7,24
	p	4,44	0,50	8,35	0,95	1,74	5,31	6,70	7,15
Chmelnice	O	60,6	39,9	93,3	45,8	49,4	59,4	69,6	79,7
	p	28,7	5,59	59,0	5,59	15,4	26,2	40,9	59,0
Chráněná území	O	5,26	0,50	25,4	0,79	1,17	1,98	6,96	17,1
	p	1,33	0,50	8,37	0,50	0,50	1,05	1,35	2,75

Tabulka 5. Deskriptivní statistika obsahů sumy DDD na monitorovacích plochách Bazálního monitoringu půd (2004–2015; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ suš.)

Suma DDD ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	2,68	0,50	64,1	0,50	0,50	0,50	1,53	5,50
	p	2,29	0,50	58,9	0,50	0,50	0,50	1,25	4,43
TTP	O	0,55	0,50	1,36	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	p	0,94	0,50	7,58	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Chmelnice	O	5,76	3,22	14,0	3,26	3,96	4,48	5,60	11,7
	p	2,66	0,50	5,09	0,50	1,78	2,75	3,30	5,09
Chráněná území	O	0,82	0,50	7,00	0,50	0,50	0,50	0,50	1,79
	p	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Tabulka 6. Deskriptivní statistika obsahů sumy DDT na monitorovacích plochách Bazálního monitoringu půd (2004–2015; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ suš.)

Suma DDT ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	27,9	0,50	413	1,73	3,44	12,1	26,8	64,3
	p	21,9	0,50	423	0,92	1,76	7,09	19,4	54,9
TTP	O	4,48	1,05	22,3	1,32	2,04	3,39	5,01	8,28
	p	4,96	0,95	21,1	1,10	2,71	4,19	5,45	7,68
Chmelnice	O	135	90,0	218	102	113	130	148	160
	p	75,4	15,0	134	15,0	40,6	60,5	126	134
Chráněná území	O	11,2	0,50	82,5	0,50	1,01	1,58	8,46	42,5
	p	1,71	0,50	14,8	0,50	0,50	0,76	2,09	4,12

Tabulka 7. Deskriptivní statistika obsahů DDT_{total} na monitorovacích plochách Bazálního monitoringu půd (2004–2015; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ suš.)

Suma DDT_{total} ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	56,6	1,50	722	4,56	7,50	23,5	53,8	124
	p	43,3	1,50	710	2,59	4,53	14,4	47,1	102
TTP	O	9,68	2,60	33,0	2,80	5,50	7,87	11,7	16,6
	p	10,3	2,10	35,7	2,50	4,95	9,68	13,7	14,2
Chmelnice	O	201	134	316	167	175	182	225	235
	p	107	21,1	185	21,1	58,7	88,4	177	185
Chráněná území	O	17,3	1,50	110	2,15	2,74	3,66	14,1	65,4
	p	3,54	1,50	23,7	1,50	1,50	2,21	3,75	6,60

Nejvyšší obsahy látek skupiny DDT jsou pravidelně zjišťovány na ploše 4902KO v k.ú. Křimice (okres Plzeň-město), přičemž poměr DDT:DDE zde postupně velmi mírně klesá pod hodnotu 1. Velmi mírný pokles poměru DDT:DDE lze vysledovat pouze u třech dalších lokalit, a to u plochy 8010BO v k.ú. Šenov u Nového Jičína (okres Nový Jičín), 8021BO v k.ú. Jarcová (Vsetín) a 8903KO v k.ú. Žilina u Nového Jičína (Nový Jičín). Na ostatních plochách hodnoty poměru DDT:DDE oscilují kolem hodnoty z roku 2004, nebo rostou.

Poměr DDT:DDE a procentuální zastoupení DDT v sumě látek DDT (DDT_{total}) se používají k vyjádření stáří zátěže. Mělo by platit – čím je poměr DDT:DDE menší (čím menší procentuální zastoupení DDT v sumě látek DDT), tím starší je zátěž. Faktem ale je, že na většině sledovaných ploch BMP poměr DDT:DDE (a procentuální zastoupení DDT v sumě DDT) roste a zároveň dochází k poklesu obsahu DDT_{total} . To by znamenalo, že DDE v půdě degraduje rychleji, než DDT.

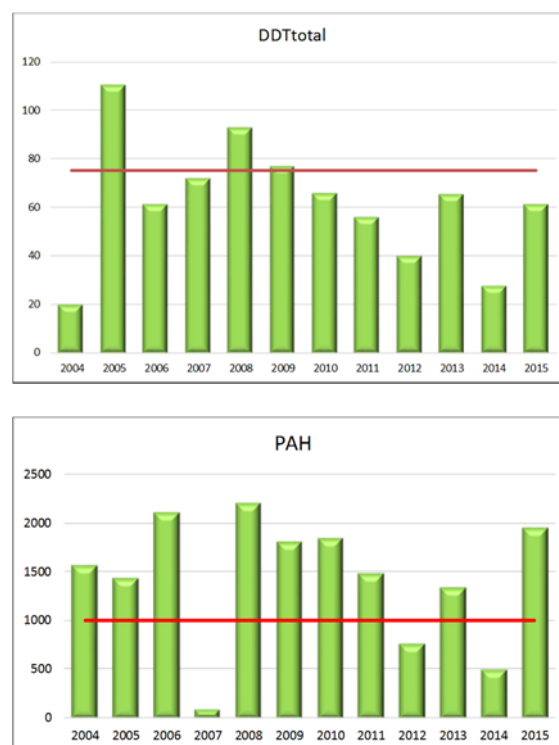
Zátěž zemědělských půd ČR těmito látkami je relativně vysoká, vždyť 45 % monitorovacích ploch vykazuje překročení preventivních hodnot pro DDT. Na 11 monitorovacích plochách dochází k překročení preventivní hodnoty jen zřídka (2–4x v uvedeném období), na jiných plochách se zvýšené obsahy DDT opakují pravidelně. Celkem na čtyřech plochách byla preventivní hodnota překročena každý rok. Jedná se o 2 plochy ze Západních Čech, chmelnici v k.ú. Žatec (5903KO) a plochu 7904KO v k.ú. Střížov u Třebíče (obrázek 8). Na ploše 7030BO v k.ú. Nivnice byla preventivní hodnota překročena 9x.

Preventivní hodnotu překračují i některé výsledky z monitorovací plochy v Krkonošském národním parku ze Studniční hory (obrázek 9). Zjištěné relativně vysoké obsahy DDT nejsou důsledkem dřívějších aplikací tohoto pesticidu, ale projevem dálkového transportu látek atmosférou a zároveň vyčesávacího efektu nejvýše položené monitorovací plochy.

Obrázek 8. Vybrané monitorovací plochy BMP na nichž dochází každoročně k překročení preventivní hodnoty pro látky skupiny DDT (suma o,p' + p,p' izomerů DDD, DDE a DDT, $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Červenou linií je vyznačena preventivní hodnota podle vyhlášky č. 153/2016 Sb.)



Obrázek 9. Studniční Hora, Krkonošský národní park, 1.554 m n.m. Obsahy DDT (suma o,p' + p,p' izomerů DDD, DDE a DDT, $\mu\text{g.kg}^{-1}$) a PAH (suma 16 EPA PAH, $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Červenou linií je vyznačena preventivní hodnota pro zemědělské půdy podle vyhlášky č. 153/2016 Sb.



4.4. Polychlorované bifenyly (PCB)

Polychlorované bifenyly jsou látky, které nikdy nebyly určeny k přímému použití na zemědělskou půdu. Vyrábí se katalytickou chlorací bifenyly (aromatického uhlovodíku, jehož dvě benzenová jádra jsou spojena jednoduchou vazbou). Teoreticky lze podle počtu a vzájemné polohy nasubstituovaných atomů chlóru získat 209 různých chemických individuů (Véber et Kredl, 1991).

Polychlorované bifenyly jsou olejovité až amorfnní, netěkavé kapaliny. Jsou to vysoce stabilní chemické sloučeniny – odolávají kyselinám i alkáliím, při zvýšené teplotě se nerozkládají, destilují bez rozkladu, k hoření dochází až při teplotě nad 1000 °C. Při nuceném spalování přecházejí beze změn do kouřových plynů. Ve vodě jsou prakticky nerozpustné, dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Biodegradaci podléhají jen v omezené míře (Véber et Kredl, 1991). Tyto výborné chemické a fyzikální vlastnosti polychlorovaných bifenyly je předurčily k širokému průmyslovému uplatnění, a zároveň vedou k jejich hromadění v biosféře.

PCB se začaly masově používat ve 30. letech 20. století v USA. Odtud se pomalu rozšířily do celého světa. Používaly se jako běžná aditiva v barvách, lacích, hydraulických zařízeních, či teplotnosných médiích, jako náplň transformátorů, kondenzátorů a dalších zařízení.

První známky škodlivosti PCB se objevily již v 60. letech minulého století, toxický charakter PCB byl definitivně prokázán v 70. letech a bylo ověřeno, že nebezpečnost přítomnosti PCB v životním prostředí a potravních řetězcích je násobena schopností kumulovat se především v tukových tkáních organismů. Poté došlo k omezení výroby a použití PCB v mnoha zemích světa. Nikoli v bývalém Československu. U nás výroba PCB začala po roce 1972 narůstat a vrcholu dosáhla kolem roku 1980! Teprve poté, co byly prokázány masivní kontaminace hovězího masa, ryb, mléka a másla, byla výroba v roce 1984 ukončena (Holoubek, 2008).

Nebezpečnost PCB je dána jejich vysokou lipofilitou a nízkou biodegradabilitou. Toxicita jednotlivých kongenerů PCB závisí na počtu a umístění atomů chlóru. Toxičtější jsou ty kongenery, které neobsahují chlór v poloze ortho-, a mohou snadněji zaujmout planární uspořádání (Nondek, 1988). Vůbec nejtoxičtější je kongener 126. Akutní toxicita PCB je nízká, mnohem závažnější je dlouhodobé vystavení organismu nízkým dávkám. Velmi významná jsou karcinogenní rizika (rakovina slinivky břišní a jater), byl prokázán nepříznivý účinek na funkci imunitního systému, způsobují poškození jater a snížení plodnosti. Z organismu se velmi špatně vylučují. U savců se jako nejúčinnější cesta vylučování PCB jeví vylučování prostřednictvím mateřského mléka.

Nejvýznamnějším transportním médiem je atmosféra. PCB jsou transportovány na velmi dlouhé vzdálenosti ve formě par nebo na kratší vzdálenosti sorbované na pevné částice. Mokrou či suchou depozicí jsou PCB vymývány z atmosféry na zemský povrch. V půdě se vážou na půdní částice. Za zvýšených teplot, zejména v létě, dochází k odpařování PCB z půdy do atmosféry.

Atmosférická depozice a ztráty PCB volatilizací jsou hlavní faktory ovlivňující obsahy PCB v půdě. Vzhledem k silné vazbě PCB na půdní částice nedochází k vertikálnímu pohybu těchto látek v půdním profilu. K vertikálnímu pohybu PCB dochází u orných půd prostřednictvím orby (Düring et al., 2002).

PCB se kumulují ve všech složkách životního prostředí a jejich koncentrace se neustále zvyšuje.

I přes své fyzikální a chemické vlastnosti / stabilitu, mohou být PCB degradovány. V prostředí dochází např. k biodegradaci, nebo k fotodegradaci. Všechny typy degradace se odvíjí jak od fyzikálně-chemických vlastností PCB (stupeň chlorace, poloha atomů Cl, volatilita, rozpustnost), tak od environmentálních faktorů (sluneční svit, pH, teplota,...) (Krauss et Wilcke, 2002; Dercová, 2002).

Wilcke et Amelung (2000) prováděli průzkum přirozených půd v Severní Americe (prérii). V půdních vzorcích stanovovali celkem 14 kongenerů PCB, přičemž rozsah obsahů činil 7,9–93 µg.kg⁻¹. Při průzkumu prostorového rozložení obsahů PCB v půdách Švédska byla prokázána velká variabilita mezi

lokalitami a rozsah mediánů 2,3–332 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Backe et al., 2004). V rámci monitoringu půd ve Švýcarsku zjistili Desaulles et al. (2008) rozsah obsahů sumy 7 kongenerů PCB 0,5–15 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (medián 1,6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$).

Wilcke et al. (2003) zjistili, že způsob předpřípravy vzorků (sušení) může mírně ovlivnit obsahy PCB a to zejména kongenerů 8, 28, 52 a 209, jejichž obsahy ve vzorcích byly navýšeny v důsledku cross-kontaminace během společného sušení vzorků a to prostřednictvím volatilizace a následné depozice.

V půdních vzorcích BMP je stanovováno 7 kongenerů PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180). Nálezy jednotlivých kongenerů jsou ve většině případů nižší než mez stanovitelnosti (0,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Nejčastěji jsou ve vzorcích detekovány výšechlorované PCB. Počty nálezů jednotlivých kongenerů klesají v pořadí 153 > 138 > 180 > 101 > 28 > 52 = 118. Průměrné obsahy jednotlivých kongenerů klesají v pořadí 153 = 180 > 138 > 101 $\approx$ 28 $\approx$ 52 $\approx$ 118. Lze předpokládat, že nízechlorované PCB, vzhledem k vyšší volatilitě, vytékávají za vyšších letních teplot do atmosféry více, než výšechlorované PCB, které zůstávají sorbované na půdní částice.

Tabulka 8. Deskriptivní statistika obsahů PCB (sumy 7 kongenerů) na monitorovacích plochách BMP (2004 – 2015; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ suš.)

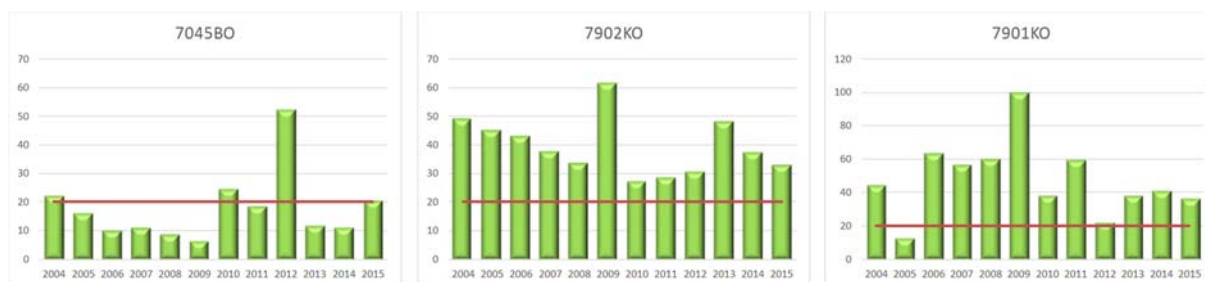
Suma PCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	5,93	1,75	98,9	1,75	1,75	2,17	4,27	9,69
	P	5,51	1,75	88,3	1,75	1,75	1,88	3,67	10,2
TTP	O	2,93	1,75	6,90	1,75	1,75	2,59	3,56	4,45
	P	2,77	1,75	7,60	1,75	1,75	2,07	2,78	6,90
Chmelnice	O	4,84	3,14	8,48	3,18	3,47	3,78	6,18	7,50
	P	3,57	1,75	6,30	1,75	2,09	3,44	4,71	6,30
Chráněná území	O	3,88	1,75	16,6	1,75	1,75	2,08	5,15	9,14
	P	2,78	1,75	8,42	1,75	1,75	1,75	2,50	5,90

(Hodnota 1,75 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ znamená, že obsah všech sledovaných kongenerů byl nižší než mez stanovitelnosti, LOQ = 0,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$)

Střední hodnoty (mediány) PCB se ve všech kulturách pohybují v jednotkách $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (tabulka 8), zatímco maximální obsahy se blíží 100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Obsahy PCB v jednotlivých kulturách rostou v pořadí chráněná území < orná půda < TTP < chmelnice. V případě orných půd byly prokázány statistické rozdíly mezi orníci a podorníci, s vyššími obsahy v ornici.

Nejvyšší obsahy PCB se vyskytují na dvou lokalitách v Jihomoravském kraji a na jedné lokalitě v kraji Zlínském. Všechny tyto lokality leží v blízkosti průmyslových zón. Jedná se o lokality 7901KO v k.ú. Malenovice (okres Zlín) a 7902KO v k.ú. Chrlice (okres Brno-město). V blízkém okolí lokality 7045BO v k.ú. Boršice (okres Uherské Hradiště) se nacházel závod na výrobu barev. V příloze 3 zaujme opět Studniční hora, kde obsahy PCB jsou 3–5x vyšší než na ostatních chráněných lokalitách a zároveň vyšší než na zbývajících lokalitách se zemědělskou půdou.

Preventivní hodnotu pro PCB překročilo v období 2004–2015 26 vzorků zemědělských půd ze tří monitorovacích ploch. Jedná se o již zmiňované plochy v Jihomoravském a Zlínském kraji.

Obrázek 10. Průběh obsahů sumy PCB na plochách s nadlimitními obsahy ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

4.5. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou skupina více než 100 rozdílných chemických sloučenin. Vznikají především při procesech spalování organické hmoty probíhající za omezeného přístupu kyslíku při teplotách 500–900 °C, zejména nad 700 °C.

Jsou to všudypřítomné polutanty. Jejich osud v životním prostředí závisí na mnoha faktorech – jak na chemických vlastnostech sloučenin, tak na přírodních podmínkách. Díky malým přírodním emisím jsou dobrými indikátory antropogenních vstupů do prostředí.

Významným transportním médiem PAH je atmosféra. PAH jsou zde ve formě par nebo aerosolu. Většina PAH (zejména těch s vyšší molekulovou hmotností) je v ovzduší sorbována na polévaté pevné částice (Holoubek, 2003). Z atmosféry jsou PAH vymývány mokrou i suchou depozicí. Ve srážkách mají charakteristickou distribuci – projevují se sezónní variace: maximálních obsahů je dosahováno v zimním období, minimálních v létě. (V létě probíhá rychlejší degradace.) Projevuje se také regionální distribuce, která je závislá na lokálních zdrojích, např. na spalování fosilních paliv, dopravě apod. Obecně platí, že PAH mohou být transportovány na značné vzdálenosti, i když všeobecně se vyšší koncentrace nacházejí v oblastech blízkých městským a průmyslovým centrům než ve venkovských oblastech (Holoubek, 2008, Leníček et al., 2011). Významně vyšší koncentrace PAH přímo u vozovky vzhledem ke vzdálenějším lokalitám a jasný vztah k intenzitě dopravy prokázal Hofman et al. (2011).

V současné době se za největší zásobárnu PAH v životním prostředí považuje půda. Předpokládá se, že z celkového objemu PAH v životním prostředí je až 90 % soustředěno v půdě, zejména ve svrchních horizontech (Maliszewska-Kordybach, 2000). Za nejvýznamnější faktor ovlivňující obsah PAH v půdě jsou považovány regionální imise (zmíněná mokrá a suchá depozice). Obsahy PAH v půdě tedy odráží spíše dlouhodobou akumulaci těchto látek než okamžité vstupy kontaminantů (Maliszewska-Kordybach et al., 2010).

Nepříznivý vliv PAH na životní prostředí a zdraví živých organismů je dán tím, že tyto sloučeniny mají různě silné mutagenní a karcinogenní vlastnosti. Karcinogenita PAH stoupá se vzrůstajícím počtem jader, až dosáhne maxima pro uhlovodíky s pěti kondenzovanými benzenovými jádry, pak opět klesá. Nejsilnější karcinogenní vlastnosti má BaP.

Ze sledovaných 16 EPA PAH jsou agenturou IARC zařazeny do klasifikace následující (IARC, 2007):

- Skupina 1 – prokázané lidské karcinogeny – BaP
- Skupina 2A – pravděpodobné lidské karcinogeny – DBA
- Skupina 2B – možné lidské karcinogeny – BaA, BbF, BkF, CHR, IPY
- Skupina 3 – není klasifikováno jako lidský karcinogen – ANA, ANT, BPE, FLT, FLU, PHE, PYR

Páry mají dráždivé účinky na oči a kůži, působí fotosenzibilizaci a byly prokázány i negativní účinky na ledviny a játra. Studie na zvířatech prokázaly vliv PAH na snížení plodnosti a vývojové vady potomků. Díky vysoké lipofilitě jsou velmi dobře absorbovány z gastrointestinálního traktu savců a rychle distribuovány do různých tkání, ale PAH nemají tendenci k bioakumulaci v tukových tkáních obratlovců, z důvodu rychlých metabolických změn.

Wilcke et Amelung (2000) prováděli průzkum přirozených půd Severní Ameriky (prérií). Obsahy 16 EPA PAH se nacházely v rozsahu 62–318 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Desaulles et al. (2008) uvádí rozsah sumy 16 EPA PAH v půdních vzorcích z monitoringu (NABO) 32–8465 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (med 163 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). V rámci polského Arable Soil Monitoring Programme bylo v roce 2005 ověřováno 216 lokalit (v různé vzdálenosti od zdroje). Byl zjištěn rozsah PAH 80–7264 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, přičemž 75 % vzorků obsahovalo méně než 694 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PAH a hladina PAH byla zjištěna jako konstantní během posledních 10 let (Maliszewska-Kordybach et al., 2008). V dalším průzkumu bylo 50 půdních vzorků z Polska rozděleno na část pocházející z nekontaminovaných lokalit a z lokalit vystavených zvýšenému antropogennímu tlaku. Rozsah sumy 16 EPA PAH činil v kontaminovaných lokalitách 16–1800 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, v nekontaminovaných pouze 113–159 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Maliszewska-Kordybach et al., 2009). V okolí závodu Chemko Strážske na východním Slovensku prováděl průzkum Wilcke et al. (2003). Suma PAH kolísala v rozsahu 53–6870 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Nejčastější PAH byl benzo(bk)fluoranten, následoval naftalen, fluoranten a chrysen. Obsahy v organických horizontech byly vyšší než v horizontech minerálních, projevoval se pokles obsahů směrem do hloubky. Obsahy PAH ve městech, a zvláště v oblastech zatížených průmyslovou výrobou, se pohybují v tisících $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Např. na Ostravsku zjistila Kotalová et al. (2011) obsahy PAH v půdě 3585–4001 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Ve vzorcích z Bazálního monitoringu půd se nyní stanovuje 16 indikátorových EPA PAH. Zpočátku však bylo stanovováno pouze 15 sloučenin – ANY byl zaveden v roce 2008. Základní statistiku souboru dat shrnuje tabulka 9. Z uvedené tabulky je vidět, že obsahy PAH rostou v řadě chráněná území < orná půda $\cong$ chmelnice < TTP, přičemž obsahy v půdách TTP jsou statisticky průkazně vyšší než v ostatních kulturách. To má několik důvodů. Za prvé je třeba zohlednit hloubku odběru – u orných půd se odebírá vzorek ornice (až 25 cm), u TTP je jako horizont O hodnocen půdní vzorek odebraný z hloubky 0–10 cm a jako horizont P vzorek z hloubky 11–25 cm. V případě orných půd tedy dochází k ředění PAH v důsledku orby a jiných agrotechnických operací. Současně tyto agrotechnické operace umožňují zejména nízkomolekulárním uhlovodíkům snadněji volatilizovat (Maliszewska-Kordybach et al., 2008). A v neposlední řadě může pod TTP docházet k tomu, že molekuly PAH jsou v půdní struktuře ukotveny pevněji a déle odolávají mikrobiálnímu rozkladu (Tate, 2000).

Nejnižší střední obsahy PAH jsou zjišťovány v půdách z chráněných území. Jak již bylo uvedeno výše, na obsahy PAH mají vliv nejen jejich chemické vlastnosti, ale také povětrnostní podmínky a samotný region. Toto vše se odráží ve vzorcích ze Studniční hory v Krkonošském národním parku (obrázek 9). Obsahy PAH ve vzorcích ze Studniční hory jsou často vyšší, než v půdních vzorcích z orných půd a jsou tak vysoké, že překračují preventivní hodnotu stanovenou vyhláškou č. 153/2016 Sb. pro zemědělské půdy.

Průkazné rozdíly mezi horizonty O a P byly zjištěny u orných půd a v chráněných územích. Obsahy v ornici jsou zde vyšší než v podornici.

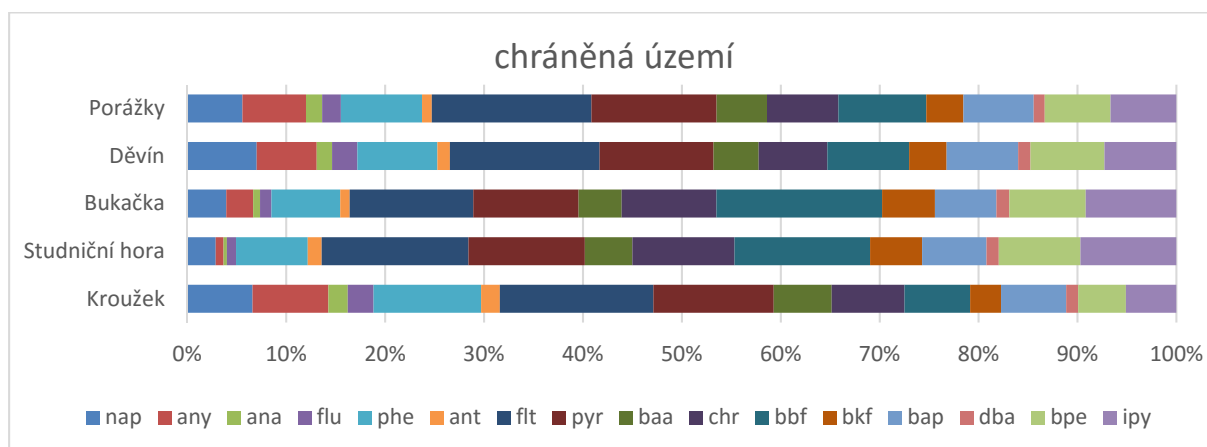
Tabulka 9. Deskriptivní statistika obsahů sumy 16 EPA PAH na monitorovacích plochách BMP (2004 až +2015; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ suš.)

Suma 16 EPA PAH ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)									
Kultura	Hor	Průměr	Min	Max	0.10 perc.	0.25 perc.	Medián	0.75 perc.	0.90 perc.
Orná půda	O	801	66,7	6071	188	333	573	914	1740
	P	568	50,3	4378	102	147	281	647	1442
TTP	O	880	496	2479	528	590	782	1001	1250
	P	698	252	1260	356	428	655	924	1181
Chmelnice	O	587	380	1161	419	444	542	600	726
	P	396	174	591	174	223	454	542	591
Chráněná území	O	470	81,4	2302	107	150	179	381	1522
	P	133	46,3	917	54,0	58,9	87,3	139	205

Příspěvek jednotlivých uhlovodíků do celkové sumy PAH na konkrétních plochách je individuální (příloha 5). Platí, že čím déle jsou PAH v půdě, tím více vyšemolekulárních PAH je ve směsi zastoupeno. Je to dáno větší těkavostí, vodorozpustností a biodegradabilitou nížemolekulárních PAH a také vznikem složitějších PAH v průběhu rozkladu fytomasy v půdě (Vácha et al., 2008).

Z hlediska zastoupení jednotlivých uhlovodíků na celkové sumě PAH lze konstatovat, že podíl vyšší než 10 % mají obecně FLT (19 %) a PYR (necelých 16 %). FLT jako jeden z nejčastějších PAH v půdách zmiňují i další autoři (Wilcke et al., 2003, Maliszewska-Kordybach et al., 2009), nicméně jako další nejběžnější uhlovodíky uvádějí NAP a CHR (Wilcke et al., 2003), PHE a PYR (Maliszewska-Kordybach et al., 2009), PHE a NAP (Wilcke et al., 2000) a PHE dominuje také v půdách sledovaných v rámci švýcarského systému monitoringu (Desaules et al., 2008).

Obrázek 11. Procentuální zastoupení jednotlivých uhlovodíků na celkové sumě PAH na monitorovacích plochách v chráněných územích (průměrné hodnoty 2004–2015)

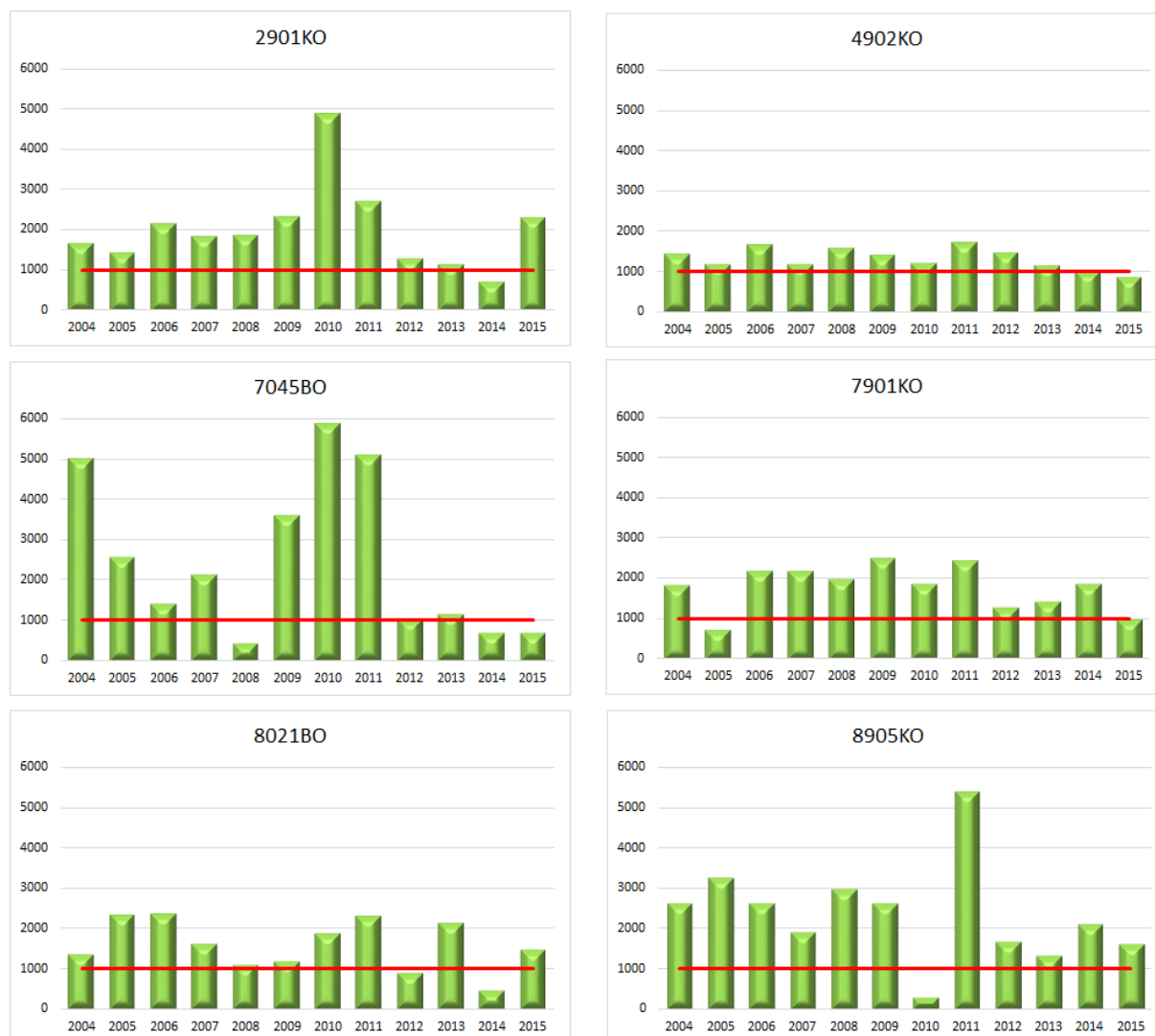


Na lokalitách v CHÚ je situace mírně odlišná – více než 10% zastoupení mají také FLT a PYR, nicméně z celkové sumy 16 EPA PAH zaujímají méně - cca 14 %, resp. 11 %. Dále lze v podstatě od sebe odlišit lokality ve vyšší a nižší nadmořské výšce – ve vzorcích ze Studniční hory (1550 m n. m.) a Bukačky (976 m n. m.) zaujímají nad 10 % také BBF a CHR a zároveň jsou zde více, než na zbývajících lokalitách v CHÚ zastoupeny i další vyšemolekulární PAH (BKF, IPY) a naopak méně je zastoupena většina dvou- a tří-

jaderných PAH (NAP, ANY, ANA, FLU). Dále lze ve vzorku z lokality Kroužek v CHKO Kokořínsko z nejnižší polohy (286 m n. m.) ve srovnání s ostatními čtyřmi lokalitami pozorovat, že více zastoupeny jsou nízemolekulární PAH a výšemolekulární naopak méně (obrázek 11).

Nyní platná vyhláška č. 153/2016 Sb. již mnohem přesněji než původní vyhláška č. 13/1994 Sb. specifikuje, pro které uhlovodíky platí preventivní hodnota pro Σ PAH. Preventivní hodnota 1 mg.kg^{-1} byla překročena v 93 vzorcích, celkem na 18 plochách se zemědělskou půdou. Na osmi plochách došlo k překročení preventivní hodnoty pouze 1–2x, na zbývajících plochách dochází k překročení preventivní hodnoty opakovaně (7–11x). Průběh obsahů sumy 12 PAH v období 2004–2015 na vybraných plochách je znázorněn na obrázku 12. Preventivní hodnota byla překročena také v 9 vzorcích pocházejících ze Studniční hory (obrázek 9). Lze předpokládat, že zvýšené obsahy PAH na této lokalitě jsou důsledkem dálkového atmosférického transportu.

Obrázek 12. Plochy s nejvyššími obsahy sumy 12 PAH. Červeně je vyznačena preventivní hodnota ($1000 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$)



Lze předpokládat, že na těchto plochách se projevuje zvýšená zátěž PAH v důsledku lokalizace v blízkosti dopravních tepen a průmyslových oblastí, např. plocha 8021BO v k.ú. Jarcová (okres Vsetín) je pod dlouhodobým tlakem závodu DEZA a.s. ve Valašském Meziříčí, další tři plochy leží v blízkosti

příměstských průmyslových zón (7901KO k.ú. Tečovice, okres Zlín, 8905KO k.ú. Raškovice, okres Frýdek-Místek a 4902KO k.ú. Křimice, okres Plzeň-město).

4.6. Hodnocení změn za období 2004–2015

Jednoduché grafické znázornění průběhu všech sledovaných POP a PAH na všech stabilních plochách je uvedeno v příloze 6. Na obrázcích 13 a 14 je zachycen trend/průběh sledovaných parametrů na zemědělské půdě a v chráněných územích za období 2004–2015.

Obsahy HCH v půdních vzorcích BMP jsou v drtivé většině menší než mez stanovitelnosti ($LOQ = 0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Obsahy vyšší než LOQ byly ve vzorcích zemědělské půdy nalezeny pouze na 10 monitorovacích plochách, proto celkový trend není hodnocen. Na jednotlivých plochách mají naměřené hodnoty klesající tendenci, s výjimkou plochy 5903KO Žatec.

V chráněných územích jsou HCH izomery pravidelně detekovány na lokalitách 9001 (Kroužek, CHKO Kokořínsko) a 9002 (Studniční hora, KRNP). Rostoucí trend je v příloze 6 zobrazen pro plochu 9001, zjevně je však ovlivněn jednorázovým stanovením vyšších obsahů HCH v roce 2010, než v ostatních letech.

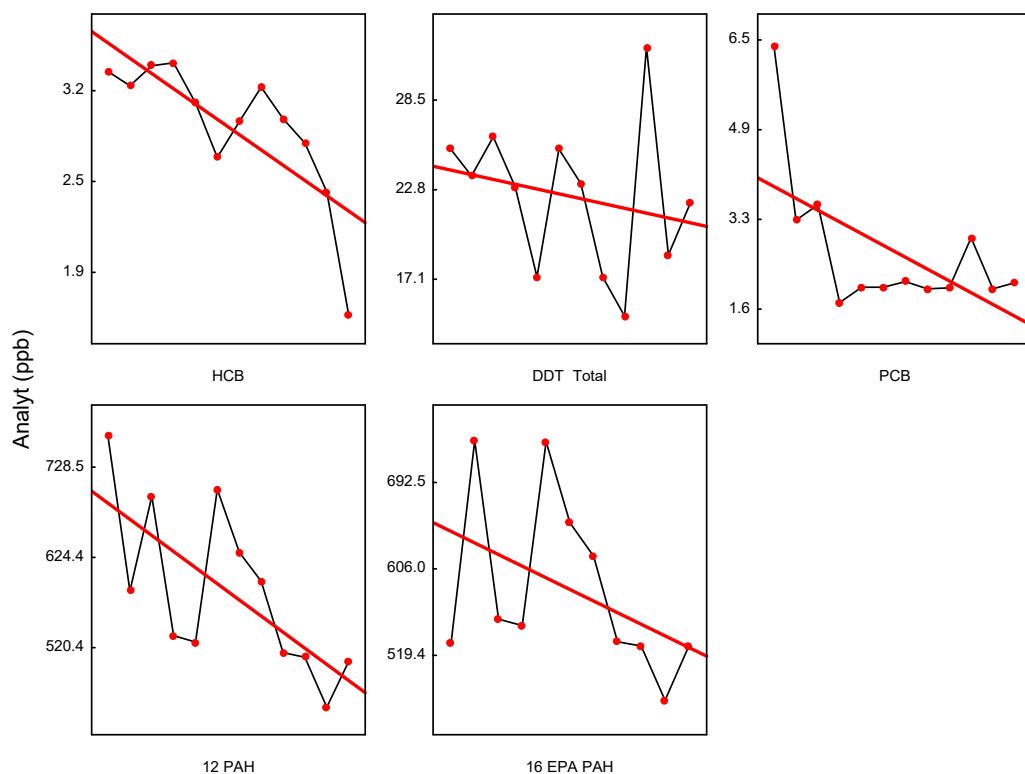
Obsahy HCB na zemědělské půdě mají klesající tendenci (obrázek 13). Prakticky na všech plochách se zemědělskou půdou je patrný pokles obsahů HCB (příloha 6). Výjimkou je plocha 2002BO. Na ploše 2002BO (Filipov u Čáslavi, okres Kutná Hora) je medián obsahů HCB $5,28 \mu\text{g.kg}^{-1}$, přičemž v roce 2012 zde byl detekován 3x vyšší obsah a tato zvýšená hodnota ovlivňuje trend obsahů HCB na ploše.

Na plochách v chráněných územích se objevuje trend zvyšování obsahů HCB (obrázek 14). Toto je způsobeno neustálým růstem obsahů na lokalitě Kroužek na Kokořínsku (9001).

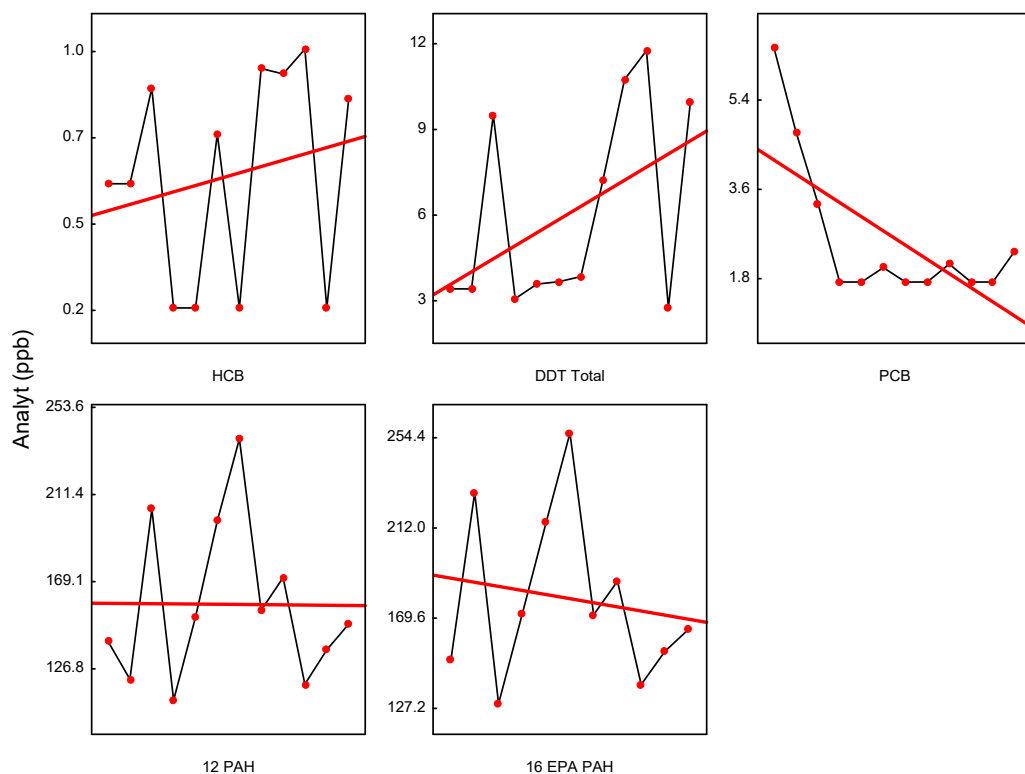
Celkový trend obsahů DDT_{total} je mírně klesající (obrázek 13) jak je vidět i z individuálních grafů v příloze 6. V souboru sledovaných ploch je však sedm lokalit s rostoucím trendem; jedná se o plochy s různými obsahy DDT_{total} (v jednotkách až stovkách $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Rostoucí trend obsahů DDT_{total} je způsoben buď a) jednoletou odchylkou od dlouhodobých hodnot, nebo b) kolísáním nižších a vyšších obsahů kolem hodnoty mediánu tak, že v současné době lze pozorovat zvyšování obsahů DDT_{total} , vývoj situace bude záviset na dalších měřeních.

Podle obrázku 14 dochází na lokalitách z chráněných území k postupnému pomalému (v jednotkách $\mu\text{g.kg}^{-1}$) zvyšování obsahů DDT_{total} . Tento trend je ovlivněn průběhem obsahů DDT_{total} na lokalitách 9001 (Kroužek, Kokořínsko) a 9003 (Bukačka, Orlické hory), přičemž zejména u lokality 9001 (Kroužek) lze hovořit o růstu obsahů. Na lokalitě 9003 (Bukačka) dochází k výrazným oscilacím měřených hodnot kolem střední hodnoty a další hodnocení se bude odvíjet od nových měření.

Obrázek 13. Mediány obsahů organických polutantů na stabilních monitorovacích plochách na zemědělské půdě v období 2004–2015 ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, ornice/svrchní horizont, lineární trend)



Obrázek 14. Mediány obsahů organických polutantů na monitorovacích plochách v chráněných územích v období 2004–2005 ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, ornice/svrchní horizont, lineární trend)



Klesající trend obsahů se u zemědělských půd projevuje také v případě PCB. Na čtyřech monitorovacích plochách však lze pozorovat růst obsahů (příloha 6). Jedna plocha se nachází v kraji Vysočina (7904KO Střížov u Třebíče, okres Třebíč), dvě v Jihomoravském kraji (7030BO Nivnice, okres Uherské Hradiště; 7045BO Boršice, okres Uherské Hradiště) a jedna v kraji Moravskoslezském (8902KO, Město Albrechtice, okres Bruntál). Na dvou plochách je pozorovaný růst obsahů PCB způsoben spíše jednorázovým detekováním vyššího obsahu, než je na těchto plochách obvyklé (7904KO, 7030BO). U zbývajících dvou ploch (7045BO, 8902KO) lze hovořit o zvyšování obsahů PCB během posledních šesti let.

Zmíněná lokalita 7045KO patří ke třem monitorovacím plochám, na kterých jsou pravidelně detekovány nadlimitní obsahy PCB (preventivní hodnota = $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Na zbývajících dvou plochách s vysokými obsahy PCB (7901KO Malenovice, okres Zlín, 7902KO Chrlice, okres Brno - město) dochází naopak k mírnému snižování obsahů PCB.

Grafy v příloze 6 zobrazují snižování obsahů PCB také pro lokality v chráněných územích. Nicméně klesající trend byl na lokalitách 9002 (Studniční hora, KRNP) a 9003 (Bukačka, Orlické hory) narušen zvýšenými obsahy v posledních dvou letech sledování.

Klesající tendence se projevuje také u sumy 16 PAH, jak u zemědělské půdy, tak v chráněných územích. V příloze 6 je pět pozorovacích ploch na zemědělské půdě, u nichž je znázorněna naopak tendence rostoucí. U dvou ploch (2002BO Filipov u Čáslavi, okres Kutná Hora a 8010BO Šenov u Nového Jičína, okres Nový Jičín) jsou obsahy 16 PAH v průběhu sledování detekovány na přibližně stejné hladině obsahů, byly zde však 2x naměřeny zvýšené obsahy PAH a to ovlivnilo průběh trendu. Ostatní tři plochy vykazují mírný nárůst obsahů PAH. Jedná se o plochy roztroušené po celém území ČR – 2904KO (Hlízov, okres Kutná Hora), 4023BO (Červený Hrádek, Plzeň-město), 5017BO (Rádlo, Jablonec nad Nisou) a 7902KO (Chrlice, okres Brno-město).

A i když obecně je trend obsahů 16 PAH na lokalitách v chráněných územích mírně klesající, na dvou stanovištích je v příloze 6 zobrazen trend rostoucí. Zatímco na lokalitě 9001 (Kroužek, Kokořínsko) dochází k mírnému zvyšování obsahů PAH, na lokalitě 9003 (Bukačka, Orlické hory) se projevuje výrazné kolísání obsahů (až o $800 \mu\text{g.kg}^{-1}$) s rostoucím trendem.

Na dvou plochách monitoringu je znázorněn rostoucí trend obsahů pro tři z pěti sledovaných parametrů – HCB, DDT_{total} a 16 EPA PAH. Jedná se lokalitu 2002BO (Filipov u Čáslavi, okres Kutná Hora) a lokalitu z CHKO Kokořínsko, Kroužek (9001).

5. ZÁVĚR

Obsahy POP a PAH jsou ve vybraných půdních vzorcích stanovovány každoročně celkem na 40 monitorovacích plochách BMP a 5 vybraných plochách v chráněných územích. Podrobné hodnocení obsahů POP a PAH v jednotlivých letech je obsaženo ve výročních zprávách *Kontrola a monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích*. Tato zpráva je zaměřena na popis dlouhodobého stavu a případného vývoje uvedených parametrů na vybraných monitorovacích plochách BMP v období 2004 až 2015.

Obsahy POP a PAH byly hodnoceny vzhledem k *preventivním a indikačním hodnotám* stanoveným vyhláškou MŽP č. 153/2016 Sb. Preventivní hodnoty jsou součástí nového systému hodnocení půdy, který byl zaveden novelou zákona o ochraně zemědělského půdního fondu (zákon č. 334/1992 Sb.) v roce 2015. Na plochách BMP jsou nejčastěji překračovány limitní / preventivní hodnoty pro PAH a DDT. Na třech a méně plochách dochází k překračování preventivní hodnoty pro PCB, HCB a HCH. Indikační hodnoty nebyly překročeny.

K charakteristice dlouhodobých změn parametrů v uvedeném období byla použita vizualizace průběhu jednotlivých parametrů na všech stabilních sledovaných monitorovacích plochách.

Obecně lze říci, že obsahy POP a PAH na plochách se zemědělskou půdou klesají, zatímco na plochách v chráněných územích rostou. Toto tvrzení je samozřejmě velmi zobecněno, v obou případech existují výjimky.

V případě monitorovacích ploch na zemědělské půdě lze vždy v souboru sledovaných ploch nalézt 1 až 7 ploch s rostoucím trendem obsahů, přičemž se na různých plochách zvyšují obsahy různých parametrů. Pouze na ploše 2002BO (Filipov u Čáslavi, okres Kutná hora) lze pozorovat růst obsahů pro tři z pěti stanovovaných parametrů (HCB, DDT_{total}, PAH).

Na plochách v chráněných územích je rostoucí trend zobrazen u plochy 9003 (Bukačka, Orlické hory) u dvou parametrů – PAH, DDT_{total}. U plochy 9001 (Kroužek, Kokořínsko) je zvyšování obsahů zobrazeno dokonce pro čtyři parametry z pěti sledovaných (HCH, HCB, DDT_{total}, PAH).

Trvale nadlimitní obsahy HCB (nad 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) jsou zjišťovány ve východní části republiky na lokalitě Malenovice. Průměrné obsahy od 5 do 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ lze očekávat zejména v západní části ČR. Zvýšené obsahy látek skupiny DDT jsou nalézány v západních Čechách a také v jižní části republiky. Vysoké obsahy PCB se vyskytují v blízkosti průmyslových zón v Jihomoravském a Zlínském kraji. Zátěž PAH je nejvyšší na Moravě, dále na Plzeňsku, Příbramsku a na lokalitách v severním příhraničí.

6. CITOVANÉ ZDROJE

- Andrade, M. L., Reyzábal, M. L., Covelo, E. F., Vega, F. A. Organochlorine pesticides in soils of the horticultural belt of Bahía Blanca (Argentina). *Canadian Journal of Soil Science*. **2005**, 85, 273-282.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/> (accessed Aug 26, 2016).
- Backe, C., Cousins, I. T., Larsson, P. PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution*. **2004**, 128, 1-2, 59-72.
- Bailey, P., Waite, D., Quinnett-Abbott, L., Ripley, B. D. Residues of DDT and other selected organochlorine pesticides in soils from Saskatchewan, Canada (1999). *Canadian Journal of Soil Science*. **1999**, 85, 265-271.
- Ciganek, M., Neča, J., Pěňčíková, K., Vykopalová, L., Topinka, J., Šrám, R. J., Vondráček, J., Machala, M. Dioxinová toxicita aromatických sloučenin vázaných na prachové částice ovzduší. *Ochrana ovzduší* **2010**, 5-6, 14-18.
- Corona-Cruz, A., Gold-Bouchot, G., Gutierrez-Rojas M., Monroy-Hermosillo O., Favela E. Anaerobic-Aerobic Biodegradation of DDT (Dichlorodiphenyl Trichloroethane) in Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **1999**, 63, 219-225.
- Dercová, K. Mikrobiálna degradácia polychlorovaných bifenylov. *Odpady*. **2002**, 7-8, 9-10.
- Desaules, A., Ammann, S., Blum, F., Brändli, R. C., Bucheli, T. D., Keller, A. PAH and PCB in soils of Switzerland - status and critical review. *Journal of Environmental Monitoring*. **2008**, 10, 1265-1477.
- Düring, R. A., Gäth, S. Tillage effect on the accumulation of polychlorinated biphenyls in biosolid-amended soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2002**, 165, 299-304.
- Düring, R. A., HOß, T., Gäth, S. Depth distribution and bioavailability of pollutants in long-term differently tilled soils. *Soil and Tillage Research*. **2002**, 66, 183-195.
- Dvorská, A. *Methods to evaluate the distribution of organic pollutants in the environment*. Dissertation thesis. Masaryk University, Faculty of Science: Brno, 2008.
- Hofman, J., Anděl P., Bezchlebová J., Černošková J., Lána J., Sochová J., Kobetičová K., Hilscherová K. Contamination, ecotoxicity, microbial and physico-chemical properties of soils in frequent urban roads surroundings. Presented at Průmyslová ekologie II, Beroun, 23. – 24. 3. 2011.
- Holoubek, I. (koordinátor, projekt manager), Adamec, V., Bartoš, M., Černá, M., Čupr, P., Bláha, K., Demnerová, K., Drápal, J., Hajšlová, J., Holoubková, I., Jech, L., Klánová, J., Kocourek, V., Kohoutek, J., Kužílek, V., Machálek, P., Matějů, V., Matoušek, J., Matoušek, M., Mejstřík, V., Novák, J., Ocelka, T., Pekárek, V., Petrá, K., Provazník, O., Punčochář, M., Rieder, M., Ruprich, J., Sáňka, M., Tomaniová, M., Vácha, R., Volka, K., Zbírál, J.: Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Projekt GF/CEH/01/003: ENABLING ACTIVITIES TO FACILITATE EARLY ACTION ON THE IMPLEMENTATION OF THE STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) IN THE CZECH REPUBLIC. TOCOEN, s.r.o., Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 249, Brno, srpen 2003.
- Holoubek, I. HCH Fórum. 2009. Ústní sdělení.

- Holoubek, I. Kompendium ochrany ovzduší, část 8. Organické látky v ovzduší. *Příloha časopisu Ochrana ovzduší*. **2008**.
- Holoubek, I., Kočan, A., Holoubková, I., Hilscherová, K., Kohoutek, J., Falandysz, J. et Roots O. (2000): Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals in Central and Eastern European Countries - State-of-the-art Report, Tocoen Report No. 150a, Brno, 2000.
- IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals in Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, Part.1, Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC: Lyon, France, 1983, vol. 32.
- IRZ - Integrovaný registr znečišťování. <http://www.irz.cz> (accessed Aug 26, 2016)
- Komprdová K., Komprda J., Sáňka M., Hájek O., Hůlek R., Jarkovský J. Prostorové modelování koncentrací a zásob pesticidů. GENASIS – Global Environmental Assessment and Information System [online]. Masarykova univerzita, 2011. Dostupné z: <http://www.genasis.cz/>.
- Kotalová D., Száková J., Sysalová J. and Tlustoš P. Obsahy vybraných polutantů v půdě a vegetačním pokryvu v ostravském městském obvodu zatíženém emisemi z průmyslové výroby. *Ochrana ovzduší*. **2011**, (3), 24-30.
- Krauss, M., Wilcke, W. Photochemical oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils - a tool to assess their degradability? *J. Plant. Nur. Soil Sci.* **2002**, 165, 173-178.
- Leníček, J.; Kováč, M.; Sekyra, M., Synek, V., Plachá, H., Richterová, D.: Polycyklické aromatické uhlovodíky v městském ovzduší jako markery imisního zatížení ze stacionárních a mobilních zdrojů. *Ochrana ovzduší*. **2011**, (1), 7–14.
- Maliszewska-Kordybach, B. Organic contaminants in agricultural soils in central and east european countries as compared to west european countries: example of PAH. In *Soil Quality, Sustainable and Environmental Security in Central and Eastern Europe*; Wilson, M., Maliszewska-Kordybach, B., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2000; 69, 49–60.
- Maliszewska-Kordybach, B., Klimkowicz-Pawlas, A., Smreczak, B., Stuczynski, T. Relationship Between Soil Concentrations of PAHs and Their Regional Emission Indices. *Water, Air, Soil Pollut.* **2010**, (213), 319–330.
- Maliszewska-Kordybach, B., Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlas, A. Effects of anthropopressure and soil properties on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland. *Appl. Geochem.* **2009**, 24, 1918–1926.
- Maliszewska-Kordybach, B., Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlas, A., Terelak, H. Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in arable soils in Poland. *Chemosphere* **2008**, 73, 1284–1291.
- Martijn, A., Bakker, H. et Schreuder, R., H. Soil Persistence of DDT, Dieldrin, and Lindane over a Long Period. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1993**, 51, 178-184.
- McGrath, D. Organic micropollutant and trace element pollution of Irish soils. *The Science of the Total Environment*, **1995**, 164, 125-133.
- Motelic, D., M., Dumitru, M., Ciobanu, C., Cojocaru, G., Carstea, S., Plaxienco, D. et Vranceanu, N. Some aspects regarding the soil quality monitoring system in Romania. In *Assessment of the Quality of Contaminated Soils and Sites in Central and Eastern European Countries (CEES) and New Independent States (NIS)*. Abstracts. International Workshop on Contaminated Soils and Sites, 30. 9. - 3. 10. 2001, Sofia, Bulgaria, published by Foundatino Institute for Sustainable Development

- Peterka, S. K použití DDT v ochraně rostlin v ČR. *Rostlinolékař*, **1999**, 10 (4), 24-26.
- Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech, 2001. Ministerstvo životního prostředí. http://www.mzp.cz/cz/stockholmska_umluva_polutanty (accessed Jan 01, 2016)
- Syed, J. H., Malik, R. N., Liu, D., Xu, Y., Wang, Y., Li, J., Zhang, G., Jones, K. C. Organochlorine pesticides in air and soil and estimated air-soil Exchange in Punjab, Pakistan. *Science of the Total Environment*. **2013**, 444, 491 – 497.
- Tate, R. L. *Soil mikrobiology*, 2nd ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2000. ISBN 0-471-31791-8.
- Véber, K., Kredl, F. *Polychlorovane bifenyly v biosfere, zejména ve vodach a nekterych vodnich organismech*. Praha: Academia, 1991.
- Velíšek, J. *Chemie potravin 3*. OSSIS, Tábor, 1999. ISBN 80-902391-5-3.
- Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu
- Wilcke, W., Amelung, W. Persistent Organic Pollutants in Native Grassland Soils along a Climosequence in North America. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2000**, 64, 2140-2148.
- Wilcke, W., Krauss, M., Barančíková, G. Persistent organic pollutant concentrations in air- and freeze-dried compared to field-fresh extracted soil symplex of an eastern Slovak deposition gradient. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **2003**, 166, 93-101.
- Zákon č. 334/1992 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu, ve znění pozdějších předpisů.
- Zbíral, J. et al., *Analýza půd II. Jednotné pracovní postupy*. 3. vyd. ÚKZÚZ, Národní referenční laboratoř: Brno, 2011.

7. PŘÍLOHY