

RIZIKOVÉ PRVKY V LESNÍCH PŮDÁCH: REVIEW

RISK ELEMENTS IN FOREST SOILS: REVIEW

PAVEL ROTTER¹⁾ - VÍT ŠRÁMEK²⁾ - RADIM VÁCHA³⁾ - LUBOŠ BORŮVKA⁴⁾ - VĚRA FADRHOŇOVÁ²⁾ - MILAN SÁŇKA¹⁾ - ONDŘEJ DRÁBEK⁴⁾ - LUCIE VORTELOVÁ²⁾

¹⁾ *Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX), Brno*

²⁾ *Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i., Strnady*

³⁾ *Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v. v. i., Zbraslav*

⁴⁾ *Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Praha*

ABSTRACT

Input of risk elements to forest ecosystems as a result of anthropogenic pollution can influence the health of these ecosystems. In conditions of the Czech Republic the impact of risk elements is mostly combined with impacts of other stressors like acid rain and eutrofization. However, air deposition of risk elements can influence the withering forest very rapidly. For the assessment of impact of the risk elements pollution to forest ecosystems it is necessary to know the distribution and fate of risk elements in the soil profile. It is also very important to distinguish between geogenic and anthropogenic fraction of the risk elements in profile. Therefore, the article briefly summarizes information concerning the fate and distribution of risk elements in forest soils. The basic groups of substances that are important for risk elements retention, and their negative effects in ecosystems are discussed. The most important methods for detection of anthropogenic fraction of risk elements in soil are presented. The overview of the key parameters driving the mobility of risk elements within the soil profile is given. Finally, selected data concerning the content of risk elements in forest soils, both in European countries and the Czech Republic are presented, as a result of several types of soil surveys.

Klíčová slova: rizikové prvky, lesní půdy, retence, půdní průzkumy

Key words: risk elements, forest soils, retention, soil survey

ÚVOD

Skupinu rizikových prvků (RP) tvoří prvky, mající významné toxikologické vlastnosti. Zároveň u většiny z nich hrozí zvýšený vnos do prostředí v souvislosti s lidskou činností. Řadíme k nim As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V, Zn (SÁŇKA, MATERNA 2004).

Rizikové prvky mají prokazatelně negativní vliv na lesní ekosystémy, ovšem většinou působí součinně s ostatními stresory, zvláště s kyselými srážkami a nadměrnou depozicí dusíku. Ve světě však nalézáme několik míst, kde je jejich negativní působení dominující, příkladem může být poloostrov Kola. Extrémní znečištění kovy zde způsobilo jasně prokazatelné změny v lesních ekosystémech, zahrnující například pokles produktivity lesů, snížení vitality a biodiverzity a změny ve struktuře porostů. (CHERNENKOVA, KUPERMAN 1999; KOPTSIK et al. 2004; PUKACKI, KAMINSKA-ROZEK 2002). V oblasti střední Evropy bylo významné poškození lesních ekosystémů rizikovými prvky dokumentováno např. v okolí hliníkáren v Žiaru nad Hronom (MAŇKOVSKÁ, STEINNES 1995; JAMNICKÁ et al. 2007).

V podmínkách České republiky nepředstavují rizikové prvky v naprosté většině případů hlavní stresor (UHLÍŘOVÁ, HEJDOVÁ 1999), přesto vzhledem ke značnému narušení velké části porostů může být jejich vliv velmi výrazný, což souvisí s obecným jevem snadné ovlivnitelnosti systémů nacházejících se blízko hranice nestability. Pro sledování zátěže lesních ekosystémů jsou často využívány tzv. bioakumulátory, ve kterých dohází k hromadění rizikových prvků – např. houby či mechorosty (UHLÍŘOVÁ, HELLEBRANDOVÁ 2007).

Hlavní pozorované efekty rizikových prvků na úrovni funkčnosti ekosystému

Na základě experimentů s mladým modelovým lesním ekosystémem (složení *Betula pendula* Roth, *Salix viminalis* L., *Populus tremula* L., *P. abies* (L.) KARST.) byly doloženy především následující vlivy kontaminace těžkými kovy na les (MENON et al. 2007):

- v přítomnosti těžkých kovů byla prokázána redukce biomasy jemných kořínků

- znečištění těžkými kovy vedlo k mírnému poklesu plochy asimilačních orgánů vztážené k jednomu stromu
- vlivem přítomnosti těžkých kovů byla u všech dřevin v modelovém ekosystému pozorována zhoršená schopnost využívat vodu

Vzhledem k neobvyklejším koncentračním obsahům RP v lesních půdách na území České republiky je třeba zaměřit se především na jejich dlouhodobé, chronické působení v lesním ekosystému.

Za účelem zjištění dopadů chronického působení RP na mikrobiální společenstvo v lesní půdě byl například po dobu 4 let studován mladý modelový lesní ekosystém s pomocí molekulárně-ekologických metod (FREY et al. 2006). Tyto studie prokázaly, že chronický vliv RP na mikrobiální společenstvo lesní půdy může být velmi výrazný. Tento vliv ve společenstvu způsobil posuny v jeho druhovém složení, a to logicky směrem k preferenci odolnějších druhů. Takto modifikované společenstvo ovšem vykazovalo mnohem nižší funkční efektivitu ve smyslu ekologického významu mikrobiálního společenstva pro fungování celého ekosystému (FREY et al. 2006).

Rovněž další podobné studie dokládají, že s ohledem na funkčnost ekosystému přetrvávají degradabilní posuny v druhovém složení mikrobiálního společenstva v polních podmínkách ještě několik let po aplikaci příslušných RP (SANDAA et al. 1999; MOFFETT et al. 2003; ABAYE et al. 2005).

Další molekulárně-ekologické metody prokázaly nižší mikrobiální diverzitu v půdách po delší aplikaci RP (SANDAA et al. 1999; MOFFETT et al. 2003).

Obecné vlastnosti významné pro retenci rizikových prvků v lesním prostředí

Lesní ekosystém vykazuje specifické vlastnosti, které ovlivňují osud, distribuci a retenci cizorodých látek v lesních půdách. Pokud chceme porozumět osudu a dostupnosti rizikových prvků v půdním profilu lesního ekosystému, musíme mít na zřeteli velmi obecné tvrzení, že totiž distribuce látek v půdním profilu se mění v závislosti na půdním typu a konkrétním prvku či sloučenině. Existují dvě velké skupiny proměnných parametrů, ovlivňujících transport a osud kontaminantů v půdě: první skupina zahrnuje vlastnosti samotných rizikových prvků, především jejich iontů, ale například u Hg, As a Se i jejich kovalentních sloučenin, do druhé skupiny pak náleží některé parametry půdního prostředí.

Tok rizikových prvků systémem se děje po určitých transportních cestách, během nichž mohou příslušné prvky přijít do styku s více konzervativními částmi systému, které vykazují tendenci je v sobě akumulovat (YELPATYEVSKY et al. 1995). Translokace prvků (nejen rizikových) v půdě závisí především na třech hlavních faktorech: (a) rozpustnosti daného iontu ve vodě, (b) jeho tendenci k vazbě na půdní částice (zvláště sekundární minerály a agregáty) a (c) na poptávce biotické části systému po tomto prvku (PERRY 1994).

Důležitý je rovněž vztah mezi schopností daného prvku akumulovat se v ekosystému a jeho biodostupností. Prvky, které si zachovávají v půdním profilu velkou mobilitu, jsou většinou přítomné v biodostupné formě jako součást půdního roztoku, na druhou stranu ekosystém mohou relativně snadno opustit s podpovrchovým odtokem. Rizikové prvky tohoto typu tedy představují pro ekosystém akutní riziko, které může být vystupňováno náhlým zvýšením jejich vnosu do ekosystému.

Rizikové prvky hromadící se v konzervativních částech systému nemusí vykazovat vysokou biodostupnost, ovšem s jejich postupnou akumulací se koncentrace biodostupné frakce může zvyšovat. Tyto prvky tedy představují pro ekosystém dlouhodobou chronickou zátěž, která může přispět k náhlým posunům ve struktuře ekosystémů. Navíc

zde existuje nebezpečí náhlé mobilizace v souvislosti se změnou některého důležitého půdního parametru.

Pro odhad retence a trendu retence je velmi důležitá také znalost nasycenosti ekosystému (a zvláště půdního prostředí) příslušným rizikovým prvkem a dále údaje o jeho vstupu do systému.

Zdroje rizikových prvků v lesním ekosystému

Vstup rizikových prvků do lesního ekosystému můžeme rozdělit do dvou skupin: na vstup antropogenní, související s činností člověka, a litogenní, související se zvětráváním matečné horniny. Na rozdíl o zemědělských půd, kde hrají významnou roli antropogenní vstupy úmyslnými aplikacemi látek (kaly, sedimenty, hnojiva), je u lesních půd prakticky jediným, plošně významným vstupem suchá a mokrá depozice. Podíl suché a mokré depozice je závislý na oblasti, ale i daném prvku (SMIDT et al. 2012). Je nezbytné umět odlišit geogenní a antropogenní vstupy rizikových prvků do půd, a to pokud možno kvantitativně. Pokud totiž chceme zmenšit antropogenně indukovaný vstup do lesního ekosystému za účelem snížení rizika, musíme nutně vědět, jaká část příslušného prvku pochází přímo z matečné horniny, a nejlépe i jaké je s tímto vstupem spojené riziko, jelikož tento vstup nemůžeme prakticky regulovat.

Již samotné koncentrace rizikových prvků v půdách nám mohou poskytnout první důležitou informaci. Ve většině světových půd sleduje obsah vybraných rizikových prvků následující sestupnou řadu: Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Cd (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1992). V případě, kdy narazíme na půdu, v níž je toto pořadí výrazně posunuto ve prospěch jednoho prvku, pak to již značně posiluje možnost významných antropogenních vstupů. Pokud koncentrace elementu vzrůstá s hloubkou v půdním profilu, může to svědčit o jeho geogenním původu, což bylo doloženo na příkladu Cr a Ni (BAIZE, STERCKEMAN 2001). Tento jev může však interferovat s transportními ději v rámci profilu, což může přinést jisté interpretační problémy. Důležitým ukazatelem může být korelace mezi obsahem příslušných prvků v matečné hornině a půdě (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1992). Bylo vypracováno několik v praxi použitelných metod, umožňujících s jistou přesností odhadnout velikost litogenní frakce rizikových prvků v půdě. Některé z těchto metod používají Skandium (Sc) jako referenčního prvku, přičemž se aproximativně předpokládá, že antropogenní vstup Sc do půdy je nulový a že poměr mezi množstvím Sc přítomným v matečné hornině a v půdě je konstantní, a tedy platný i pro ostatní prvky. Místo Sc se rovněž někdy používá Al^{3+} , Y^{3+} nebo Ti^{3+} (SHOTYK et al. 2000). Další metody, které mohou být použity jako srovnávací, pracují s různými poměry izotopů Pb v litosféře a půdě, kde existuje významná antropogenní frakce, vykazující právě charakteristický a odlišující poměr izotopů Pb (MONNA et al. 1997).

Přírodní geogenní pozadí rizikových prvků je dáno litogenně substrátem půd, v některých případech je silně ovlivněno chalkogenně, tedy existencí zrudnělých zón v oblastech vyvěřelých nebo metamorfovaných hornin.

V našich podmínkách byly vymezeny tři hlavní skupiny půd (VÁCHA et al. 2002), vyvinutých na substrátech se zvýšenými obsahy některých rizikových prvků:

- půdy (především kambizemě) ze svahovin bazických a ultrabazických hornin, se zvýšenými obsahy zejména Ni, Cr, Co a V (čediče, hadce, diabasy, amfibolity, bazalty, gabra, aj.);
- půdy (především kambizemě) ze svahovin kyselých vyvěřelých nebo metamorfovaných hornin, ovlivněných existencí metalogenních zón, se zvýšenými obsahy zejména As, Cu, Zn, Pb;
- půdy ze svahovin produktů zvětrávání karbonátových permo-karbonických hornin se zvýšenými obsahy zejména Cd, dále i Cr, Ni aj.

Práce NĚMEČKA et al. (1996) se věnuje diferenciaci geogenního a antropogenního zatížení v oblastech jejich největšího střetu v ČR – v imisním regionu severních a severozápadních Čech. Sleduje celkové obsahy potenciálně rizikových prvků (rozklad směsi kyselin $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$) v ornících a drnových horizontech půd ve výrazně zatížených regionech. Na vybraných lokalitách byl v profilech s výskytem geochemicky extrémních substrátů stanoven obsah rizikových prvků i v hlubších horizontech. Na základě srovnání profilových analýz, jejich porovnání s výskytem geochemicky anomálních substrátů a izolinií plošného rozšíření rizikových látek v půdě jednoznačně antropogenního původu (např. PAU), byl proveden pokus vymezit rozsah antropogenní a geogenní zátěže půd. Z údajů vyplývá, že u půd ze svahovin bazických a ultrabazických hornin jsou pro určení rozhodujícími prvky Cr, Ni, Co a V. Bylo přihlédnuto i ke skutečnosti, že ve svahovinách může být bazický materiál promísen s materiálem jiným, či eolicky ovlivněn, respektive naopak může být bazický materiál přimísen na styku hornin do jiného substrátu. Pro přiřazení ke geochemicky extrémním substrátům je určující vysoký (překračující limit pro normální půdy) obsah jednoho až dvou prvků (nejčastěji Cr a Ni). V oblasti severočeského regionu lze na základě srovnání obsahů uvedených prvků v půdách, substrátech a eventálních antropogenních zdrojích jednoznačně tvrdit, že vysoké koncentrace Cr, Ni, Co a V jsou geogenního původu.

Daná práce označuje za problematičtější určení geogenního původu As, Pb, Zn a Cu v severních a severozápadních Čechách. V oblasti rozšíření rul, svorů a žul se zde vyskytují metalogenní zóny a rovněž lokality historické těžby nerostů. Situace je nejednoznačná z důvodu lokálního výskytu těchto jevů, které nelze plošně spojovat s rozšířením určitých substrátů (jako je tomu v případě baziků). Autoři uvádí příklady půd ze substrátů s anomálními obsahy As, Pb, Zn, Cu a dokonce Cd. Hodnocení často komplikuje skutečnost, že některé z těchto prvků (As, Be, Cd) jsou emitovány do ovzduší při spalování hnědého uhlí. Řešení podílu geogenní a antropogenní zátěže spočívá tedy ve srovnání rozšíření substrátů s pravděpodobným výskytem geogenní zátěže, imisních izochar a profilových rozborů. Tento postup je aplikovatelný také pro lesní půdy (testováno v rámci dané studie v oblasti Krušných hor v případě As), kde dochází k mnohem výraznější profilové distribuci, s vysokou sorpcí rizikových prvků antropogenního původu v nadložních organických horizontech lesních půd a vysokými obsahy rizikových prvků geogenního původu v minerálních horizontech lesních půd, s mnohem nižší intenzitou jejich přestupu do vrchních organických horizontů (promíchání jednotlivých horizontů orbou komplikuje tento postup spíše u intenzivně využívaných půd zemědělských). Výrazná profilová distribuce rizikových prvků v lesních půdách byla potvrzena také např. v rámci projektu Interreg IV (KUNZOVÁ et al. 2012).

Na základě údajů ze severočeského severozápadního regionu byl autor odhadnut podíl antropogenních a geogenních zátěží v hlavních rizikových a čistých oblastech ČR. Z výsledků vyplývá následující:

- výlučně geogenní zátěže se vyskytují u Co, Cr, Mn, Ni a V v severočeském a severozápadním regionu v areálech čedičů (amfibolitů, smíšených substrátů s podílem baziků);
- geogenní zátěže u As, Be, Pb, Cu a Zn se vyskytují v metalogenních zónách žul, rul a svorů;
- slabé antropogenní zátěže jsou zastoupeny u Co, Cr, Ni, Mn a V v okresech a lokalitách s metalurgickým průmyslem (Mn, Cr a V) a výrazněji ve fluvizemích (Cr, Mn a Ni);
- výrazná antropogenní zátěž se vyskytuje u As a Be v severočeském a západočeském regionu, vlivem spalování hnědého uhlí;
- výhradně antropogenní zátěž Hg a částečně Cd se vyskytuje v severomoravském regionu, na území Prahy a ve fluvizemích. Na základě srovnání zátěže půd Cd a PAU byla odvozena relativní antropogenní zátěž regionů v pořadí: čisté regiony (Šumava) <

severočeský imisní region (narůstající zatížení na sever od okresu Most až po Ústí nad Labem) < severozápadočeský imisní region (centrální část okresu Sokolov) < severomoravský imisní region (okresy Ostrava, Karviná, Frýdek-Místek) < Praha < fluvizemě s recentními záplavami. Indikátorovou úlohu antropogenní zátěže Cd je nutno prověřit pouze v regionech s geogenně vysokými koncentracemi As, Pb, Zn (Cu) a Be.

Veškeré dosud uvedené postupy odvozování limitů kontaminace (preventivních limitů) platí pouze pro půdy vytvořené ze substrátů bez geogenních anomálií (NĚMEČEK et al. 2010).

Existují však půdy s extrémně vysokými geogenně podmíněnými obsahy rizikových prvků, které mohou několikanásobně překračovat i intervenční – sanační – hodnoty, ohrožující přímo zdraví člověka. Identifikace geogenní zátěže není problémová u půd z bazických a ultrabazických hornin, které mají vždy vysoký obsah Cr, Ni, Co, Mn, V, Cu. Obtížnější je geogenní zátěž identifikovatelná u půd ze svahovin kyselých hornin (hlavně žul), které jsou jen lokálně ovlivněny výchozy zrudněných žil s vysokými obsahy As, Be, Pb, Zn a u půd z některých vápenců a karbonátových břidlic (zejména flyšových) se zvýšenými obsahy Cd. Dosud uvedenými postupy nelze u geogenních, ale i extrémních antropogenních zátěží (fluvizemě) odvozovat svrchní hranice pozadí (limity kontaminace).

Východiskem řešení antropogenní zátěže v uvedených případech uvádí autoři tyto postupy (NĚMEČEK et al. 1995; VÁCHA et al. 2002):

- u fluvizemí je nutné považovat za požadové hodnoty limity odvozené z mimoaluvialních sedimentů stejné zrnitosti
- u vysokých geogenních zátěží byly odvozeny závěry o jejich antropogenní kontaminaci na základě:
 - rozpustnosti rizikových prvků (relace potenciálně mobilizovatelného podílu v EDTA (ED) k celkovému (TO) obsahu (v kontrolní praxi možno nahradit relací obsahu extrahovatelného v 2M HNO_3 a extraktu v aqua regia),
 - profilového průběhu obsahu prvků a jejich rozpustnosti (ED/TO); při antropogenní zátěži dochází k jisté akumulaci rizikových prvků a hlavně jejich zvýšené rozpustnosti v horizontech Ap, Ad – při geogenní zátěži obsah RP do hloubky stoupá a rozpustnost se snižuje v důsledku narůstajícího podílu nenarušených minerálních částic (KULÍKOVÁ et al. 1989),
 - složitější identifikace byla použita v Krušných horách podle asociace kritických prvků s jinými prvky (hlavně se týká As, Be) v regionech geogenní zátěže a absence této asociace při antropogenní zátěži pánevních okresů zde se setkáváme pouze s kontaminací As a Be (bez uvedené asociace s jinými prvky) jako důsledkem spalování hnědého uhlí (PODLEŠÁKOVÁ et al. 1994).

I v regionech výskytu geogenní zátěže je možno antropogenní kontaminaci identifikovat na základě překročení těchto hodnot rozpustnosti (ED/TO x 100) v %: As 5, Co 25, Cr 0,5, Cu 25, Ni 25, Pb 50, Zn 25. Zvýšená antropogenní zátěž v povrchových horizontech je dána tím, že prvky zde vystupují hlavně ve formě oxidů, sulfátů a jiných rozpustnějších složek než u geogenní zátěže. Nejvyšší zjištěné hodnoty rozpustnosti činí (v závorce extrémy) v %: As 10 (30), Co 40 (60), Cr 1 (30), Cu 50 (100), Ni 35 (60), Pb 60 (90), Zn 40 (90).

Osud rizikových prvků v lesní půdě

Vertikální distribuce v lesní půdě

Pokud vstupuje látka do půdního prostředí z atmosféry, přichází nejprve do styku s hrabankou a svrchními humusovými horizonty. S tím, jak je svrchní organický materiál překrýván dalším materiálem a postu-

puje jeho mineralizace, dochází i k zahušťování obsahu rizikových prvků. Nárůst jejich obsahu s hloubkou v nejsvrchnějších organických horizontech, který lze popsat vhodnou mocninnou funkcí, je jasně patrný z tab. 1 (YELPATYEVSKY et al. 1995). Níže v půdním profilu, při přechodu k minerálnímu a substrátovým horizontům, dochází naopak k poklesu obsahu rizikových prvků. Některé studie se při hodnocení distribuce rizikových prvků v půdním profilu dopouštějí nepřesnosti v tom, že nerespektují odlišné objemové hmotnosti organických a minerálních horizontů. Proto je v některých případech žádoucí též objemové nebo plošné vyjádření (hmotnost prvku na plochu).

Ta část prvků, která projde svrchními horizonty, putuje dále půdním profilem spolu s půdním roztokem, který vedle rozpustných komplexů, z nichž důležité jsou především ty organické, obsahuje i suspendované částice. Detaily o komplexaci rizikových prvků do organokovových komplexů byly publikovány (YELPATYEVSKY, LUTSENKO 1990). Se zvyšující se hloubkou se v těchto suspendovaných částicích zvyšuje podíl anorganických látek. Obecně se v půdním roztoku s narůstající hloubkou rovněž zvyšuje podíl nerozpustných sloučenin, což souvisí s lepšími podmínkami pro vznik agregátů. Tyto podmínky pak vedou ke srážení oxid-hydroxidů železa a organických komplexů se železem, které se vyznačují silnou schopností vázat některé rizikové prvky (YELPATYEVSKY et al. 1995).

Navzdory poměrně složité situaci ohledně ovlivnění mobility jednotlivých elementů v půdním profilu můžeme konstatovat, že v případě kyselých písčitých půd je obsah rizikových prvků obecně vždy nižší (HERNANDEZ et al. 2003).

Některé práce uvádí cenné informace o retenčních vlastnostech konkrétních půdních typů. Mimo již výše zmíněnou mobilitu prvků v kyselých půdách je podstatný především významný vychytávající potenciál andosolů a vápenatých půd. Snadná migrace rizikových prvků v podzolech souvisí s jejich kyselým charakterem (HERNANDEZ et al. 2003).

Parametry ovlivňující retenci v lesním ekosystému

Jelikož je distribuce látek v půdě určována jistou množinou parametrů, je pro modelování osudu rizikových prvků vhodné použít více-rozměrnou analýzu. Existuje několik podstatných parametrů, jejichž důležitost se může v případě jednotlivých prvků lišit. Tyto parametry by měly být určitým způsobem zohledněny při výpočtu zátěží, jelikož jsou klíčové pro určení biodostupnosti příslušného rizikového prvku. Jejich stručný přehled je podán níže.

Půdní pH představuje jednu z klíčových veličin, ovlivňujících retenci a mobilitu prvků v půdním profilu. Nižší hodnota pH obecně znamená vyšší biodostupnost a mobilizaci prvků, ovšem rovněž jejich urychlený přesun do oblastí s vyšším pH nebo výstup ze systému. Tento vztah byl potvrzen jednorozměrnými i vícerozměrnými regresními analýzami (MCBRIDE et al. 1997; RÖMKENS, SALOMONS 1998; KOTÁS, STASICKA 2000). Nízké pH lesních půd v zatížených lesních ekosystémech vede i k preferenci tvorby nízkomolekulární organické hmoty, na kterou je vázáno především Cd a Zn, čímž dochází k výraznému zvýšení mobility těchto prvků. V souvislosti s okyselením půd nemusí

Tab. 1.

Distribuce vybraných rizikových prvků v různých hloubkách půdního profilu u neznečištěné i znečištěné lesní půdy (upraveno podle YELPATYEVSKY et al. 1995)
 Distribution of risk elements in the individual soil horizons of both polluted and unpolluted forest sites (modified according to YELPATYEVSKY et al. 1995)

| | Horizont/ Horizon | Hloubka/ Depth [cm] | Cd | Cu | Pb | Zn |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------|------|------|------|
| | | | [µg.g ⁻¹] | | | |
| Pozadí/Unpolluted | | | | | | |
| Humus | hor. L | | 0,5 | 4,8 | 22 | 22 |
| | hor. F | | 1,7 | 9 | 123 | 59 |
| | hor. H | | 2,2 | 12 | 203 | 95 |
| Minerální vrstvy/Mineral soil | hor. A0 | 0-1 | 1,8 | 13 | 182 | 130 |
| | hor. A1 | 1-5 | 1 | 14 | 84 | 102 |
| | | 5-10 | 0,8 | 10 | 33 | 72 |
| | hor. B1 | 20-45 | 1 | 11 | 32 | 80 |
| | hor. B2 | 65-80 | 1 | 10 | 44 | 80 |
| | hor. BC | 125-150 | 1 | 10 | 32 | 68 |
| Znečištěné půdy/Polluted soil | | | | | | |
| Humus | hor. L | | 5,3 | 14 | 780 | 265 |
| | hor. F | | 19 | 48 | 1390 | 535 |
| Minerální vrstvy/Mineral soil | hor. H | 0-1 | 49 | 150 | 2900 | 1660 |
| | hor. A0 | 1-2 | 54 | 188 | 4850 | 1520 |
| | hor. A1 | 2-4 | 20 | 11,7 | 4160 | 100 |
| | | 4-8 | 10 | 107 | 1720 | 520 |
| | | 8-15 | 2,8 | 39 | 300 | 134 |
| | | 15-30 | 2 | 16 | 480 | 114 |
| | hor A1B | 30-50 | 0,8 | 19 | 56 | 88 |
| | hor. B | 50-70 | 1,2 | 24 | 40 | 92 |
| | | 90-100 | 0,8 | 34 | 40 | 8882 |
| | | | | 0,8 | 30 | 36 |

tedy vždy jít o mobilizaci „volných“, pouze solvovaných iontů nebo jednoduchých hydroxokomplexů.

V jiných pracích je dokázán vliv zvýšení pH na snížení biodostupnosti rizikových prvků (KUIKKILA et al. 2001; KELLY et al. 2003). Ke zvýšení pH v těchto studiích autoři užívali popílek, vápnění nebo směs kompostu a dřevní štěpky. Aplikace všech těchto směsí a následné zvýšení pH mělo pozitivní vliv na příslušné mikrobiální populace. Pokud je však lesní půda v dobrém stavu, humus-jílový sorpční komplex je nasycený a vykazuje vysokou kationtovou výměnnou kapacitu (KVK), nemusí zvýšený vstup H_3O^+ do systému, zapříčiněný například kyselým deštěm, znamenat zvýšení biodostupnosti rizikových prvků, a tedy ani zvýšení jejich toxicity (FREY et al. 2006).

Fyzikální a chemické vlastnosti půd a sedimentů mírného klimatického pásu jsou většinou odvozeny z přítomnosti jílových minerálů, organické hmoty a hydratovaných oxidů kovů (železo, hliník, mangan). Z tohoto pohledu jsou důležité autogenní minerály, mezi které řadíme především jílové minerály a organické sloučeniny. Degradaci primárních minerálů vznikají částice menší než 0,002 mm, umožňující tvorbu jílu, což jsou vrstevnaté hlinitokřemičitany s velkým aktivním povrchem. Jílové minerály představují díky své velké ploše a nabitému povrchu systém, který je potenciálně schopen velmi podstatné interakce s rizikovými prvky. V závislosti na typu jílového minerálu se plocha mění od 15 až po 1100 $m^2 \cdot g^{-1}$ (LASZLO 1987). Kaolinické jíly mají tento specifický povrch nejmenší, alofány naopak největší. Nábojová nerovnováha při povrchu jílových minerálů umožňuje vznik vazných míst kvantifikovaných pomocí KVK.

Obsahy všech rizikových prvků vykazují silnou závislost na množství Fe, Mn a Al oxid-hydroxidů, což platí hlavně pro Cu a Zn (RAMOS et al. 1994; CHLOPECKA et al. 1996). Právě hydratované oxidy-hydroxidy Fe a Mn patří mezi nejdůležitější druhotné minerály v prostředí s přístupem kyslíku. Sloučeniny Mn bývají většinou reaktivnější než analogické sloučeniny Fe. Často se stává, že zmiňované sloučeniny Fe a Mn dohromady kontrolují rozpuštěné množství anorganických polutantů. Naproti tomu v anaerobních podmínkách dochází k rozpuštění oxidů Mn a Fe a rovněž k redukci síranů na sulfidy, což vede k vysrážení příslušných málo rozpustných sulfidů. Další možná situace, která vede ke vzniku nerozpustných částic, je vysrážení minerálů karbonátové řady (dolomit, kalcit, siderit) při vyšších hodnotách pH a za přítomnosti HCO_3^- či CO_3^{2-} .

Důležitý děj v půdě s ohledem na propustnost pro vodu a tedy i transportní děje představuje vznik agregátů. Za jejich přítomnosti se v půdě vyskytují i větší kanálky a půda se proto stává prostupnější. Agregace často započne tehdy, vykazuje-li půdní roztok vysokou iontovou sílu. Vznik půdních agregátů z dispergovaných částic jílových minerálů, organické a anorganické složky a bakterií nastává během procesu zvanému flokulace. Mezi ionty významně podporující proces flokulace patří především Fe, Al, Cu, Zn, Mn a Ca. Organická hmota hraje při flokulaci rozdílnou úlohu, některé organické polymery flokulaci urychlují, jiné látky, jako například aniony od fulvokyselin a jiných organických kyselin, dispergují agregáty tím, že jsou schopny samy vázat kationty nutné pro vznik agregátů (OADES 1984). Agregáty v půdním prostředí tvoří nejčastěji následující sloučeniny: hydratované oxidy Fe, uhličitany, amorfní SiO_2 . Vznik agregátů probíhá nezřídka na povrchu minerálních zrn, kde pak dochází k formaci sekundárních vrstev hydratovaných oxidů Fe a Mn, organického materiálu a uhličitánů kovů. Změna některých parametrů půdního prostředí – týká se to především pH a redox potenciálu – může vést k zániku agregátů. Destrukce agregátů, jejich rozpad na menší částičky, může výrazně změnit množství biodostupných kontaminantů zvláště tehdy, pokud přijdou živočichové do styku se zbytky agregátů, na nichž se vyskytují vázané kontaminanty.

Velmi cenným parametrem pro posuzování mobility jednotlivých iontů v systému pevná fáze půdy – půdní roztok je součin rozpustnosti.

Právě ten spolu s iontovou aktivitou především určuje, zda může alespoň teoreticky dojít k formaci agregátů. U iontů, které mají střední až nízkou rozpustnost, představuje jejich tendence vázat se na povrch jiných částic parametr, kontrolující jejich biodostupnost. Například dobře solvované ionty jako dusičnany nebo chloristany, jejichž sloučeniny se povětšinou vyznačují výbornou rozpustností, vykazují pouze malou snahu vázat se na půdní částice. Vždy je ovšem třeba přihlížet ke speciaci, která může ovlivňovat biodostupnost i toxicitu. Jako příklad mohou být uvedeny kyanidy, které jsou extrémně toxické ve volné formě nebo jako součást slabých komplexů se Zn, kdežto stabilní kaynoželezité/naté komplexy jsou mnohem méně nebezpečné, stejně tak i komplexy s Co.

Dalším důležitým faktorem kontrolujícím retenci rizikových prvků je obsah organické hmoty. To, co běžně nazýváme organickou hmotou, zahrnuje ve skutečnosti velmi složitý soubor látek. To, na kterou část z daného souboru je konkrétní rizikový prvek vázán přednostně, značně ovlivňuje jeho migraci v půdním profilu. Například Pb, Cu a Fe mají v rámci organické hmoty nejvyšší afinitu k frakci s vysokou molekulovou hmotností. Tato frakce se hromadí v horizontech, kde dochází k akumulaci humusu, a v iluviálních horizontech. Zn a Cd migrují spolu s rozpustnou organickou frakcí, vyznačující se středně velkou molekulovou hmotností a hypoteticky mohou proto pronikat i do hlubších horizontů. Tato frakce obsahuje především rozpustné, mobilní komplexy fulvokyselin (HERNANDEZ et al. 2003).

Jak ukazují některé práce, významnou složkou půdního prostředí je glykoprotein glomalin. Glomalin tvoří v nedisturbovaných lesních půdách 15–20 % obsahu organického uhlíku (WRIGHT, UPADHYAYA 1996). Glomalin usnadňuje vznik půdních agregátů a chrání hyfy hub (RILLIG, STEINBERG 2002; BORIE et al. 2008). Přítomnost glomalinu ovlivňuje sekvestraci rizikových prvků v půdním prostředí (GONZALEZ-CHAVEZ et al. 2004).

Lesní ekosystém nacházející se ve stavu „nenasycení“ rizikovými prvky, respektive nacházející se ve stavu vzdáleném od rovnováhy, je hromadí i přesto, že půdní charakteristiky vyjádřené obvyklými parametry ovlivňujícími akumulaci vykazují hodnoty podporující výstup rizikových prvků ze systému. Tento jev byl doložen na příkladu lesa s kyselým půdním prostředím, nedostatkem jílových minerálů v příslušných horizontech, převahou rozpustných komplexů fulvokyselin a strukturov půdy ulehčující odtok (YELPATYEVSKY et al. 1995).

Důležité retenční faktory lesních půd pro rizikové prvky, určené na základě vícerozměrné regresní analýzy

Pro určení osudu látek v lesní půdě je důležité studium závislosti koncentrace daného prvku v půdním prostředí na velikosti parametrů charakterizujících půdní prostředí. Toto studium může vypovídat o „schopnosti“ konkrétních parametrů kontrolovat retenci daného prvku v půdním profilu. Na základě analýz se charakteristikou, která nejpodstatněji ovlivňuje chování RP, zdá být půdní pH a obsah Fe, Mn a Al hydratovaných oxid-hydroxidů a přítomnost C_{org} , méně už obsah jílu, KVK a obsah volného Al a Fe (HERNANDEZ et al. 2003).

Popis celé situace poněkud usnadňuje fakt, že obsah konkrétního rizikového prvku kontroluje povětšinou jedna, dvě nebo tři z výše jmenovaných veličin. To lze demonstrovat na následujících údajích platných pro organominerální A-horizont: pro Cr je zásadní přítomnost Fe, Mn oxid-hydroxidů a volného Fe, Mn. Pro Co je rozhodující pH, KVK a přítomnost Fe, Mn oxid-hydroxidů. Osud Ni kontroluje pH a množství Fe, Mn oxid-hydroxidů. Cu je opět korelována nejlépe s množstvím Fe, Mn oxid-hydroxidů. Pro osud Zn je rozhodujícím parametrem pH a množství Al oxid-hydroxidů. Pro z hlediska hodnocení rizik velmi důležité Cd je stěžejním ukazatelem pH a koncentrace volného Al^{3+} , pro neméně důležité Pb je to pH, obsah Al oxid-hydroxidů a jílu. Vztah mezi obsahem SiO_2 a Co, Ni a Zn je nepřímo úměr-

ný (HERNANDEZ et al. 2003). Výše diskutované závislosti jsou spolu s hodnotami příslušných směrnic shrnuty v tab. 2. Studie, z níž vycházela předcházející diskuse má tu nevýhodu, že obsahy příslušných prvků v ní byly stanovovány jako totální obsahy a tudíž nebyl brán žádný zřetel na jejich konkrétní speciaci.

V případě svrchních organických horizontů existují určité specifické vlastnosti. Nejvýraznější je tento jev asi u Pb, u něhož se mohou organické horizonty stát jeho významným rezervoárem, a to zejména pokud Pb vstupuje do lesního ekosystému převážně atmosférickou depozicí (YELPATYEVSKY et al. 1995).

Obecně lze říci, že mobilita rizikových prvků v půdním profilu sleduje zhruba následující řadu: Zn > Cd > Cu > Pb > Ni > Cr. Zn a Cd jsou tedy vůbec nejmobilnějšími rizikovými prvky. Pb se váže především na oxidy-hydroxidy železa a organickou hmotu, z čehož vyplývá, že můžeme počítat s poměrně nízkou mobilitou tohoto prvku. Vůbec nejnižší mobilitu vykazují Ni a Cr, jež mohou být inkorporovány přímo do struktury jílu (PROBST et al. 2003).

Monitoring rizikových prvků v lesních půdách v rámci projektu Bio-Soil

Projekt BioSoil realizuje na celoevropské úrovni potřebu zhodnotit stav a vlastnosti lesních půd. Projekt byl realizován v letech 2005–2008 a navazoval na podobný průzkum lesních půd, prováděný v rámci

programu ICP Forests v 90. letech. Průzkum probíhal podle metodiky, která vycházela z Manuálu ICP Forests. V jeho rámci byly stanovovány základní fyzikální a chemické vlastnosti lesních půd odděleně pro humusové a minerální horizonty podle fixních hloubek (0–10 cm, 10–20 cm, 20–40 cm, 40–80 cm). Obsah prvků byl stanovován jako celkový obsah a obsah ve výluhu lučavkou královskou, obsahy Fe a Mn byly změřeny ve štavelanovém výluhu. Česká republika byla do projektu rovněž zapojena. Celkem bylo do projektu zahrnuto 4928 ploch systematického monitoringu (z toho 146 v ČR) a 127 ploch intenzivního monitoringu lesních ekosystémů (z toho 8 v ČR) (ŠRÁMEK et al. 2011). Údaje o nejdůležitějších RP (z hlediska toxicity a množství emitované do ŽP) (tab. 3) jsou převzaty z publikace DE VOS, COOLS (2011).

Olovo

Obsah olova v půdě vykazuje výraznou závislost na hloubce, nejvyšší hodnoty jsou v nadložních organických horizontech (vyšší v horizontech OFH než OL), neboť tvoří silné komplexy právě s organickými látkami; s hloubkou jeho obsah výrazně klesá, a to jak v minerální půdě, tak v hydromorfních půdách (rašeliny). V organických horizontech se obsah Pb pohybuje v rozmezí 1,5–1000 mg.kg⁻¹, v minerální půdě pak 95 % hodnot leží mezi 1,2 a 106 mg.kg⁻¹. Pouze na dvou plochách v Evropě byly zjištěny vysoké hodnoty RP v rámci celého půdního profilu (až do 10 000 mg.kg⁻¹), a naopak u více než 12 % profilů (pro minerální půdu v hloubce 40–80 cm pak u 21 %) bylo shledáno, že

Tab. 2.

Hodnoty směrnic pro korelace mezi celkovým obsahem vybraných rizikových prvků a obsahem některých složek lesních půd (upraveno podle HERNANDEZ et al. 2003)

Regression analysis – slopes of total risk elements with individual forest soil parameters (modified according to HERNANDEZ et al. 2003)

| | pH _{H2O} | Jíl/Clay [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CEC [cmol.kg ⁻¹] | O.M. [g.kg ⁻¹] | Al _{Tamm} [%] | Fe _{Tamm} [%] | SiO ₂ [%] |
|----|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Cr | - | - | 15,5 | - | - | 0,11 | -6,48 | 48,04 | - |
| Co | 3,29 | - | 1,26 | -0,37 | 0,19 | -0,013 | - | - | -0,136 |
| Ni | 16,10 | -0,23 | 4,09 | -1,08 | - | - | -1,72 | - | -0,702 |
| Cu | - | -0,41 | 6,62 | - | - | 0,07 | -1,42 | - | - |
| Zn | 22,86 | - | - | 2,15 | - | - | - | - | -0,980 |
| Cd | 23,8x10 ⁻³ | 2,4x10 ⁻³ | - | - | -4,4 x10 ⁻³ | 5x10 ⁻⁴ | 10,7 x10 ⁻³ | - | - |
| Pb | 1,25 | 0,265 | -2,38 | 1,41 | - | 0,109 | - | - | - |

Tab. 3.

Střední hodnoty obsahu rizikových prvků v lesních půdách Evropy po rozkladu lučavkou královskou podle projektu BioSoil (upraveno podle DE VOS, COOLS 2011)

Mean values of risk elements content in the European forest soils (Aqua regia extraction) (modified according to DE VOS, COOLS 2011)

| Horizont/ Horizon | Cd | | Hg | | Pb | | Zn | |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] |
| L | 0,62 | 0,25 | 0,131 | 0,100 | 17,5 | 11,0 | 64,7 | 55,0 |
| F+H | 0,64 | 0,23 | 0,241 | 0,200 | 53,4 | 28,0 | 64,8 | 53,1 |
| 0–10 cm | 0,63 | 0,11 | 0,195 | 0,086 | 36,1 | 21,3 | 47,1 | 31,2 |
| 10–20 cm | 0,65 | 0,13 | 0,326 | 0,100 | 35,3 | 17,4 | 46,9 | 33,0 |
| 20–40 cm | 0,67 | 0,14 | 0,378 | 0,083 | 15,9 | 10,8 | 42,8 | 30,7 |
| 40–80 cm | 0,68 | 0,13 | 0,426 | 0,067 | 12,6 | 8,0 | 42,4 | 30,9 |

Captions: Průměr = Average; Medián = Median

obsahy Pb jsou pod detekčním limitem. Hodnoty mediánu i 97,5 % percentilu výrazně klesají s hloubkou, což potvrzuje fakt, že olovo se do půdy dostává hlavně atmosférickou depozicí (DE Vos, COOLS 2011). Geogenně podmíněné zvýšené obsahy olova jsou vázány především na jeho chalkogenní výskyt v rudných žilách. Nejrozšířenější rudou Pb je galenit PbS, známý také jako leštěnec olověný. Jako druhotné minerály, rozkladné produkty galenitu, byly popsány anglesit PbSO₄, cerussit PbCO₃, pyromorfit PbCl₂ · 3Pb₃(PO₄)₂ a mimetesit PbCl₂ · 3 Pb₃(AsO₄)₂. K dalším nerostům olova s nižším výskytem se řadí kroitit PbCrO₄, wulfenit PbMoO₄ a stolzit PbWO₄.

Zinek

Obsah zinku v organických horizontech je vyšší než v minerální půdě, kde jsou hodnoty srovnatelné v celém profilu. Obecně nižší hodnoty byly zjištěny u rašelin, kde bylo také nejvíce hodnot pod detekčním limitem. V humusových horizontech se obsah Zn pohybuje mezi 5 a 6151 mg.kg⁻¹ na silně znečištěných lokalitách. 95 % hodnot pro horizonty OL je v intervalu 15,8–172 mg.kg⁻¹, pro horizonty OFH mezi 14 a 161 mg.kg⁻¹. V minerální půdě se obsah zinku pohybuje v rozmezí 0,5–2680 mg.kg⁻¹, avšak 95 % hodnot se nachází v intervalu 2,3–166 mg.kg⁻¹. Hodnoty mediánu se pro jednotlivé hloubky minerální půdy liší jen nepatrně a ani rozdíly mezi hodnotami 97,5% percentilů nejsou příliš velké. Ve svrchních 40 cm minerální půdy byly nejčastěji zjišťovány hodnoty mezi 10–20 mg.kg⁻¹, zatímco v minerální půdě v hloubce 40–80 cm byly nejčastější hodnoty 2–10 mg.kg⁻¹ (DE Vos, COOLS 2011).

Kadmium

V případě kadmia je analytické stanovení poněkud obtížnější vzhledem k jeho nízkému obsahu v půdách. Tomu nasvědčuje i velké množství hodnot pod detekčním limitem (u povrchových organických horizontů více než 74 % hodnot, u minerální půdy více než 84 % hodnot). V organických horizontech je rozmezí obsahu Cd 0,05–84 mg.kg⁻¹, ale méně než 2,5 % vzorků překračuje 1,6 mg.kg⁻¹ a jde pravděpodobně o kontaminované půdy. V minerální půdě se obsah Cd pohybuje mezi 0,01 a 35,5 mg.kg⁻¹, ale 95 % zjištěných hodnot leží v intervalu 0,01–2,53 mg.kg⁻¹ (DE Vos, COOLS 2011). Cd může být v horninách v chalkogenní formě, kdy doprovází Zn v rudách v minerálu kalamínu (CdS), častější je však jeho výskyt litogenní, izolováno bylo např. z čedičů v tzv. gabrodoleritu. Ve vyšších koncentracích je pak obsaženo ve formě druhotných sloučenin v mořských usazeninách, v našich podmínkách ho nalézáme v některých vápencích. V případě Cd všeobecně má značný význam jeho antropogenní vstup do zemědělských půd, v současné době především z imisních spadů.

Rtut'

Obsah rtuti v půdách je obecně velmi nízký, ale na rozdíl od kadmia jej lze snadněji stanovit. U čtvrtiny až poloviny vzorků byly hodnoty obsahu Hg zjištěny pod detekčním limitem. V organických horizontech OL a OFH se obsah Hg pohybuje mezi 0,3–9,5 mg.kg⁻¹, přičemž méně než 2,5 % vzorků OL překročilo hodnotu obsahu Hg 0,4 mg.kg⁻¹ a méně než 2,5 % vzorků OFH překročilo hodnotu 0,8 mg.kg⁻¹ (DE Vos, COOLS 2011).

Tab. 4.

Střední hodnoty obsahu zátěžových prvků v lesních půdách České republiky po rozkladu lučavkou královskou – data projektu BioSoil
Mean values of risk elements content in the Czech Republic (Aqua regia extraction)

| Horizont/ Horizon | Cd | | Cr | | Cu | | Ni | | Pb | | Zn | |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | Medián [μg.g ⁻¹] | Průměr [μg.g ⁻¹] | medián [μg.g ⁻¹] |
| L | 0,43 | 0,37 | 2,7 | 1,9 | 8,6 | 7,1 | 4,7 | 3,7 | 13,4 | 10,3 | 54,3 | 48,9 |
| FH | 0,52 | 0,46 | 16,2 | 12,7 | 16,2 | 14,1 | 12,7 | 10,6 | 90,8 | 71,7 | 59,7 | 53,1 |
| 0–10 cm | 0,21 | 0,10 | 28,1 | 19,2 | 11,6 | 8,4 | 15,8 | 10,4 | 35,2 | 29,7 | 49,1 | 44,2 |

Captions: Průměr = Average; Medián = Median

Tab. 5.

Obsahy rizikových prvků [mg.kg⁻¹] nadložních organických horizontů lesních půd po rozkladu lučavkou královskou v roce 2009 (podle monitoringu ÚKZÚZ 2010)

Risk elements content (Aqua regia extraction) in the humus horizons of forest soils in the Czech Republic in 2009, according to the survey of Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture (ÚKZÚZ 2010)

| | L (162 lokalit/sites) | | | F (159 lokalit/sites) | | | H (162 lokalit/sites) | | |
|----|-----------------------|-------|--------|-----------------------|------|--------|-----------------------|------|--------|
| | Min | Max | Medián | Min | Max | Medián | Min | Max | Medián |
| Cd | 0,15 | 3,14 | 0,43 | 0,15 | 4,13 | 0,56 | 0,15 | 3,71 | 0,51 |
| Cr | 1,31 | 56,00 | 8,40 | 3,6 | 129 | 16,2 | 4,07 | 139 | 27,6 |
| Cu | 5,18 | 40,3 | 10,7 | 7,23 | 92,8 | 15,3 | 7,31 | 192 | 18,55 |
| Pb | 1,00 | 4280 | 13,0 | 9,1 | 4990 | 50,1 | 24,1 | 7940 | 103,5 |
| Zn | 33,90 | 134 | 57,9 | 36,9 | 240 | 69,1 | 27,1 | 332 | 63,5 |

Obsahy rizikových prvků v lesních půdách České republiky stanovené jako součást vzorkování na trvalých zkušných plochách

Obsahy těžkých kovů na plochách projektu BioSoil v České republice jsou uvedeny v tab. 4. Je patrné, že zejména u olova je hodnota mediánu v horizontu FH výrazně vyšší než střední hodnota pro Evropu jako celek (tab. 3). To platí také pro kadmium. Na druhou stranu jsou zřejmé menší rozdíly mezi hodnotami průměrů a mediánů, což naznačuje slabší vliv extrémů v rozdělení pro Českou republiku. Obecně lze tak říci, že tento stát patří v rámci Evropy mezi více zatížené oblasti, nevyskytují se zde však (v rámci odběrových ploch) lokality s extrémně vysokou zátěží rizikovými prvky.

Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský provádí pravidelné odběry vzorků půd v lesích, a to na plochách určených k dlouhodobému monitoringu vlastností lesních půd. Postupně jsou vzorkovány a vyhodnocovány jednotlivé pěstební lesní oblasti.

V České republice je většina lesních půd v současné době klasifikována jako půda kyselá až silně kyselá, s výjimkou půd na vápenných lesních pozemcích nebo půd vyvinutých na karbonátových horninách (FIALA et al. 2010). Toto zjištění s sebou z hlediska mobility a biologické dostupnosti rizikových prvků přináší všechny důsledky, uvedené v souvislosti se sníženou hodnotou pH výše.

K oblastem, v nichž jsou lesní porosty dlouhodobě exponovány vyšším dávkám některých rizikových prvků, zvláště Cd a Cu, patří severní Morava. Vyšší zátěži jsou vystaveny především nadložní horizonty. V případě Pb a Cr lze prohlásit, že s případy vyšších obsahů těchto prvků v půdách se lze setkat častěji, a to v rámci všech sledovaných lesních oblastí. Tab. 5 uvádí shrnutí výsledků chemických rozborů na trvalých monitorovacích plochách v roce 2009 (ÚKZÚZ 2010).

Jako orientační pomůcka pro hodnocení úrovně kontaminace lesních půd byla sestavena tabulka referenčních hodnot obsahů rizikových prvků v lesních půdách z různých zdrojů. Pro porovnání jsou uvedeny i legislativní limity obsahu rizikových prvků (platné i navrhované). Použití legislativních hodnot je však omezené, protože se vztahují především k zemědělským půdám (tab. 6).

Poděkování:

Článek vznikl v rámci řešení projektu Národní agentury pro zemědělský výzkum QI112A201 „Metody hodnocení zátěže lesních půd rizikovými látkami a identifikace ekologických rizik kontaminace lesních půd“.

Tab. 6.

Platné a navrhované legislativní hodnoty a referenční hodnoty obsahů rizikových prvků v lesních půdách (hodnoty v mg.kg⁻¹ ve výluhu lučavkou královskou)

Valid and proposed legislative values and reference values of risk elements contents in forest soils (values in Aqua regia extraction [mg.kg⁻¹])

| prvek | Met. pokyn MŽP, horizont A ¹ /Guideline Ministry of the Envir. of CZ, soil horizon A ² | Preventivní obsahy (návrh) ² /Preventive contents (draft) ² | Indikační hodnoty (návrh) ³ /Indicator values (draft) ³ | Zemědělská půda ⁴ /Agriculture soil ⁴ | Lesní půda hory horizonty F + H ⁵ /Forest soil horizon F + H ⁵ | Lesní půda hory horizont A ⁵ /Forest soil horizon A ⁵ | Lesní půda nížiny, pahorkatiny F + H ⁵ /Forest soil, lowlands, uplands ⁵ | Lesní půda nížiny, pahorkatiny, horizont A ⁵ /Forest soil lowlands, uplands, horizon A ⁵ | Kontaminace půd Slovenska ⁶ /Contamination of soils in Slovakia ⁶ | Košetice monitoring půd horizonty F + H ⁷ /Košetice monitoring of soil, horizon F + H ⁷ | Košetice monitoring půd horizont A ⁷ /Košetice monitoring of soil, horizon F + H ⁷ | Košetice monitoring půd hloubka 0–10 cm ⁷ /Košetice monitoring of soil 0–10 cm ⁷ |
|-------|--|---|---|---|--|---|--|--|---|---|--|--|
| As | 30 | 20 | 40 | 7,30 | | | 11,40 | 1,22 | 11,15 | 14,82 | 9,05 | |
| Cd | 0,5 | 0,5 | 1,5 | 0,27 | 0,39 | 0,18 | 0,34 | 0,19 | 0,44 | 0,14 | 0,23 | |
| Co | 25 | 30 | | 9,80 | | | 17,80 | | 4,36 | 6,24 | 11,23 | |
| Cr | 130 | 90 | | 34,40 | 11,10 | 5,00 | 9,10 | 4,10 | 2,86 | 21,42 | 40,07 | 56,09 |
| Cu | 70 | 60 | 200 | 18,80 | 14,80 | 6,80 | 11,70 | 5,20 | 9,68 | 16,42 | 19,18 | 24,68 |
| Hg | 0,4 | 0,3 | 1,5 | 0,08 | | 0,70 | | 0,30 | | 0,35 | 0,26 | 0,14 |
| Ni | 60 | 50 | 150 | 21,90 | | | | | 4,98 | 13,75 | 20 | 31,70 |
| Pb | 80 | 60 | 300 | 20,40 | 94,80 | 67,80 | | 44,20 | 12,50 | 72,71 | 50,72 | 39,71 |
| Tl | | | 10 | | | | | | | | | 0,50 |
| V | 180 | 130 | | 41,50 | | | | | | 34,4 | 63,62 | 78,83 |
| Zn | 150 | 120 | 400 | 62 | 38,50 | 16,80 | 34,80 | 16,60 | 11,70 | 63 | 68,67 | 103 |

¹ Metodický pokyn odboru pro ekologické škody Ministerstva životního prostředí České republiky – kritéria znečištění zemin a podzemní vody. MŽP ČR, 1. 7. 1996 (nabytí účinnosti od 31. 7. 1996)

² SAŇKA et al. (2002)

³ VÁCHA, SAŇKA (2009)

⁴ PRÁŠKOVÁ et al. (2002)

⁵ Průzkum lesních půd ÚKZÚZ/ Soil survey of Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture

⁶ Průměr z mediánů pro ornici ze všech půdních typů; výluh prováděn 2M HNO₃; monitoring kontaminace půd Slovenska

⁷ Data z monitoringu prováděného na požadové stanici v Košetících z let 1996–2009; mediány z hodnot pro jednotlivé horizonty

LITERATURA

- ABAYE D. A., LAWLOR K., HIRSCH P. R., BROOKES P. C. 2005. Changes in the microbial community of an arable soil caused by long-term metal contamination. *European Journal of Soil Science*, 56: 93–102.
- BAIZE D., STERCKEMAN T. 2001. Of the necessity of knowledge of natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the Total Environment*, 264: 127–139.
- BORIE F., RUBIO R., MORALES A. 2008. Arbuscular mycorrhizal fungi and soil aggregation. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 8: 9–18.
- DE VOS B., COOLS N. 2011. Second European Forest Soil Condition report. Volume I: Results of the Biosoil soil survey. INBO.R. 2011.35. Brussels, Research Institute for Nature and Forest: 369 s.
- FIALA P., REININGER, D., SAMEK T. 2010. Vyhodnocení dat chemických analýz z průzkumu na trvalých zkušných plochách, provedeného v roce 2009. Závěrečná zpráva. Brno, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský: 45 s.
- FREY B., STEMMER M., WIDMER F., LUSTER, J., SPERISEN C. 2006. Microbial activity and community structure of a soil after heavy metal contamination in a model forest ecosystem. *Soil Biology & Biochemistry*, 38: 1745–1756.
- GONZALEZ-CHAVEZ M. C., CARRILLO-GONZALEZ R., WRIGHT S. F., NICHOLS K. A. 2004. The role of glomalin, a protein produced by arbuscular mycorrhizal fungi, in sequestering potentially toxic elements. *Environmental Pollution*, 130: 317–323.
- HERNANDEZ L., PROBST A., PROBST J. L., ULRICH E. 2003. Heavy metal distribution in some French forest soil: evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment*, 312: 195–219.
- CHERNENKOVA T. V., KUPERMAN R. G. 1999. Changes in the spruce forest communities along a heavy metal deposition gradient on Kola Peninsula. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111: 187–200.
- CHLOPECKA A., BACON J. R., WILSON M. J., KAY J. 1996. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *Journal of Environmental Quality*, 25: 69–79.
- JAMNICKÁ G., BUČINOVÁ K., HAVRANOVÁ I., URBAN A. 2007. Current state of mineral nutrition and risk elements in a beech ecosystem situated near the aluminium smelter in Žiar nad Hronom, Central Slovakia. *Forest Ecology and Management*, 248: 26–35.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1992. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, CRC Press: 365 s.
- KELLY J.J., HAGGBLOM M.M., TATE R.L. 2003. Effects of heavy metal contamination and remediation on soil microbial communities in the vicinity of a zinc smelter as indicated by analysis of microbial community phospholipid fatty acid profiles. *Biology and Fertility of Soils*, 38: 65–71.
- KIICKILÄ O., PERKIÖMÄKI J., BARNETTE M., DEROME J., PENNANEN T., TULISALO E., FRITZE H. 2001. In situ bioremediation through mulching of soil polluted by a copper–nickel smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30: 1134–1143.
- KOPTSIK S. V., KOPTSIK G. N., MERYASHKINA L. V. 2004. Ordination of plant communities in forest biogeocenoses under conditions of air pollution in the northern Kola Peninsula. *Russian Journal of Ecology*, 35: 161–170.
- KOTÁS J., STASICKA Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107: 263–283.
- KULÍKOVÁ A., HARTMANN V., NĚMEČEK J. 1989. Stopové prvky v hnědých půdách. *Rostlinná výroba*, 35 (1): 17–28.
- KUNZOVÁ E. et al. 2012. Koncentrace prvků v lesních půdách. Důsledky okyselení na půdu a vodní zdroje. Praha, Výzkumný ústav rostlinné výroby: 63 s.
- LASZLO P. 1987. Chemical reaction on clays. *Science*, 235: 234–236.
- MAŇKOVSKÁ B., STEINNES E. 1995. Effects of pollutants from an aluminium reduction plant on forest ecosystems. *Science of the Total Environment*, 163: 11–23.
- MCBRIDE M., SAVÉ S., HENDERSHOT W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, 48: 337–346.
- MENON M., HERMLE S., GUNTARDT-GOERG M., SHULIN R. 2007. Effects of heavy metal soil pollution and acid rain on growth and water use efficiency of a young model forest ecosystem. *Plant and Soil*, 297: 171–183.
- MOFFETT B.F., NICHOLSON F.A., UWAKWE N.C., CHAMBERS B.J., HARRIS J.A., HILL T.C.J. 2003. Zinc contamination decreases the bacterial diversity of agricultural soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 43: 13–19.
- MONNA F., LANCELOT J., CROUDACE I. W., CUNDY A. B., LEWIS J. T. 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science and Technology*, 31: 2277–2286.
- NĚMEČEK J., PODLEŠÁKOVÁ E., PASTUZSKOVÁ M. 1995. Požadové obsahy potenciálně rizikových prvků v půdách ČR (obsahy v extraktu 2M HNO₃). *Rostlinná výroba*, 41 (1): 25–29.
- NĚMEČEK J., PODLEŠÁKOVÁ E., VÁCHA R. 1996. Geochemické a antropogenní zatížení půd. *Rostlinná výroba*, 42 (12): 535–541.
- NĚMEČEK J., VÁCHA R., PODLEŠÁKOVÁ E. 2010. Hodnocení kontaminace půd v ČR. Praha, VÚMOP: 148 s.
- OADES J.M. 1984. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant and Soil*, 76: 319–337.
- PERRY D.A. 1994. Forest ecosystems. Baltimore, Johns Hopkins University Press: 649 s.
- PODLEŠÁKOVÁ E., NĚMEČEK J., VÁCHA R. 1994. Kontaminace půd severočeského regionu rizikovými prvky. *Rostlinná výroba*, 40 (2): 123–130.
- PRÁŠKOVÁ L., KUBÍK L., MALÝ S. 2002. Mediány hodnot sledování bazálního monitoringu zemědělských půd ČR za období 2000–2005. Kontrola a monitoring cizorodých látek v půdě a vstupech do půdy. Brno, ÚKZÚZ: 76 s..
- PROBST A., HERNANDEZ L., PROBST J. L. 2003. Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *Journal de Physique IV*, 107: 1103–1106.
- PUKACKI P. M., KAMINSKA-ROZEK E. 2002. Long-term implications of industrial pollution stress on lipids composition in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) roots. *Acta Physiologiae Plantarum*, 24: 249–255.
- RAMOS L., HERNÁNDEZ, L.M., GONZÁLEZ M. J. 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near

- Donana National Park. *Journal of Environmental Quality*, 23: 50–57.
- RILLING M.C., STEINBERG P.D. 2002. Glomalin production by an arbuscular mycorrhizal fungus: a mechanism of habitat modification? *Soil Biology and Biochemistry*, 34: 1371–1374.
- RÖMKENS P.F.A.M., SALOMONS W. 1998. Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Science*, 163: 859–871.
- SANDAA R.A., TORSVIK V., ENGER O., DAAE F.L., CASTBERG T., HAHN D. 1999. Analysis of bacterial communities in heavy metal-contaminated soils at different levels of resolution. *FEMS Microbiology Ecology*, 30: 237–251.
- SÁŇKA M., MATERNA J. 2004. Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR. Praha, Ministerstvo životního prostředí: 84 s.
- SÁŇKA M., NĚMEČEK J., PODLEŠÁKOVÁ E., VÁCHA R., BENEŠ S. 2002. Návrh preventivních obsahů rizikových látek v půdě: Vypracování kritických hodnot obsahů rizikových prvků a organických cizorodých látek v půdě a jejich příjem rostlinami z hlediska ochrany kvality a kvantity zemědělské produkce. Závěrečná zpráva výzkumného úkolu. Praha, Ministerstvo životního prostředí: 148 s.
- SHOTYK W., LASER P., GRÜNIG A., CHEBURKIN A., K. 2000. A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Science of the Total Environment*, 249: 281–295.
- SMIDT S., JANDL R., BAUER H., FÜRST A., MUTSCH F., ZECHMEISTER H., SEIDEL C. 2012. Trace metals and radionuclides in Austrian forest ecosystem. In: Ishwaran, N. (ed.): *The Biosphere*. InTech Open Publisher: 93–118.
- ŠRÁMEK V., VORTELOVÁ L., FADRHOŇSOVÁ V., HELLEBRANDOVÁ K. 2011. Výsledky výzkumu lesních půd v rámci programu Bioisol v České republice – zajištění výživy dřevin základními živinami. In: Sobocká J. (ed.): *Diagnostika, klasifikácia a mapovanie pôd*. Bratislava, Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy: 182–190.
- UHLÍŘOVÁ H., HEJDOVÁ J. 1999. Těžké kovy v lesních ekosystémech České republiky. *Zprávy lesnického výzkumu*, 44 (3): 1–10.
- UHLÍŘOVÁ H., HELLEBRANDOVÁ K. 2007. Biomonitoring kadmia v lesním prostředí Krkonošského národního parku s vazbou na potravní řetězec. Výsledky z let 1998–2005. In: Štursa J. & Knapik R. (eds): *Geoekologické problémy Krkonoš*. Sborník Příspěvků z mezinárodní konference. Svoboda nad Úpou 3.–5. října 2006. Vrchlabí, Správa KRMAP: 517–521. Opera Corcontica, 44/2.
- ÚKZÚZ. 2010. Vyhodnocení dat chemických analýz z průzkumu na trvalých zkusných plochách, provedeného v roce 2009. Závěrečná zpráva. Brno, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně, Odbor bezpečnosti krmiv a půdy: 45 s.
- VÁCHA R., NĚMEČEK J., PODLEŠÁKOVÁ E. 2002. Geochemical and anthropogenic soil loads by potentially risky elements. *Rostlinná výroba*, 48 (10): 441–447.
- VÁCHA R., SÁŇKA M. 2009. Podklady pro kvalitativní ochranu půdy a vypracování návrhu vyhlášky o stanovení preventivních a indikačních hodnot rizikových látek v půdě. Studie pro MŽP ČR. 38 s.
- WRIGHT S. F., UPADHYAYA A. 1996. Extraction of an abundant and unusual protein from soil and comparison with hyphal protein of arbuscular mycorrhizal fungi. *Soil Science*, 161: 575–586.
- YELPATYEVSKY P. V., LUTSENKO T., N. 1990. The role of watersoluble organic matter in the transport of technogenic metals through a profile of mountain Burozem. *Soviet Soil Science*, 22: 34–47.
- YELPATYEVSKY P. V., ARGHANOVA V. S., LUTSENKO T. N. 1995. Heavy metals in polluted ecosystem of an oak forest. *Science of the Total Environment*, 162: 13–18.

RISK ELEMENTS IN FOREST SOILS: REVIEW

SUMMARY

The review is focused on the fate and distribution of risk elements in forest soils. Risk elements are potentially toxic and can therefore induce adverse effects on the environment. The general group of risk elements comprises As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, V, Zn (SÁŇKA, MATERNA 2004). In the forest ecosystem, risk elements play the role of a contributing stress factor, and under certain circumstances they can be the main reason for tree or forest decline (CHERNENKOVA, KUPERMAN 1999; KOPTSIK et al. 2004; PUKACKI, KAMINSKA-ROZEK 2002; MAŇKOVSKÁ, STEINNES 1995; JAMNICKÁ et al. 2007). In the Czech Republic, these elements represent only a “potential” risk for forest health (UHLÍŘOVÁ, HEJDOVÁ 1999), however their levels should be monitored.

The fate of risk elements in an ecosystem is specific for individual forest types; the toxicity varies depending on individual elements occurrence and speciation. Some soil layers – e.g. horizons with increased organic matter – tend to accumulate particular elements, while from other soil layers they are easily leached (YELPATYEVSKY et al. 1995). Substance translocation in the soil depends mainly on a) its solubility in water, b) susceptibility to being bound onto soil particles, and c) its interaction with the biota (PERRY 1994). Mobile elements represent those easily leached from the system but are also readily available for plant uptake. On the other hand, risk elements which have accumulated are not usually absorbed by roots, but they represent long-term potential risk and can cause adverse effects when the ecosystem capacity is exceeded or when some important soil or climatic features change.

It is important to assess the share of anthropogenous and lithogenous input of risk elements in environmental studies. In the majority of soils, the natural content of risk elements is decreasing in the following order: Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Cd (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1992). Change in this order can be an indicator of anthropogenic influence.

It is important to distinguish the share of anthropogenous and geogenous input of risk elements in the environmental studies. In majority of soils the natural content of risk elements is decreasing in following line: Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Cd (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1992). Change in this order can be evidence of the anthropogenic influence. Studies which have focused on the geogenic and anthropogenic inputs of risk elements in the Czech Republic are presented (NĚMEČEK et al. 1996; VÁCHA et al. 2002).

The vertical distribution of risk elements in the upper soil horizon is presented in Tab. 1. For the transport of risk elements through the soil profile, the complexation into high-molecular metal-organic complexes is important (YELPATYEVSKY, LUTSENKO 1990). The content of risk elements in acidic sandy soils is generally lower, whereas andosols and calcerous soils exhibit high binding capacity (HERNANDEZ et al. 2003). Important parameters for element retention are soil acidity (increased mobility with lower pH), cation exchangeable capacity influenced by the amount and type of clay particles (higher CEC = higher retention), occurrence of Fe- Mn- and Al- complexes and the quantity of soil organic matter which plays an important role in risk element fixation, retention and accumulation (e.g. KIIKKILA et al. 2001; KELLY et al.; 2003; RAMOS et al. 1994; CHLOPECKA et al. 1996; OADES 1984). Results of regression analysis describing the importance of selected factors for retention of individual risk elements are presented in Tab. 2. The mobility of risk elements through the soil profile is decreasing in the following order: Zn > Cd > Cu > Pb > Ni > Cr (PROBST et al. 2003).

Results of risk element contents in forest soils from different surveys are presented in Tab. 3–5. Table 3 shows results from the European monitoring of forest soil condition provided by the EC project BIOSOIL from 4,928 ICP Forests plots in European forests (DE VOS, COOLS 2011). In Tab. 4, results from the very same survey are presented for 146 plots in the Czech Republic (ŠRÁMEK et al. 2011). Tab. 5 summarizes the risk element concentration in organic horizons obtained by ÚKZÚZ (Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture) in 2009 for 162 forest sites.

Recenzováno

ADRESA AUTORA/CORRESPONDING AUTHOR:

Mgr. Pavel Rotter, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX)
Kamenice 753/5, 619 00 Brno - Bohunice, Česká republika
tel.: +420 549 491 462; e-mail: rotter@recetox.muni.cz