

**MENDELOVA UNIVERZITA V BRNĚ
AGRONOMICKÁ FAKULTA**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno 2017

Pavla ČECHOVÁ

Mendelova univerzita v Brně
Agronomická fakulta
Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky



**Analýza toxických kovů v půdách v bývalém
Barnovsko-Rudoltovickém rudním revíru**

Diplomová práce

Vedoucí práce:

Mgr. Milan Geršl, Ph.D.

Vypracovala:

Bc. Pavla Čechová, DiS

Brno 2017

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci:

.....
vypracovala samostatně a veškeré použité prameny a informace uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách ve znění a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a v souladu s platnou Směrnicí o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací.

Jsem si vědoma, že se na moji práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými zájmy univerzity, a zavazuji se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Brně dne:.....

.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu své diplomové práce, panu Mgr. Milanu Geršlovi, Ph.D., za poskytnutí cenných rad a připomínek v průběhu zpracování diplomové práce. Dále panu Mgr. Dominikovi Vöröšovi a paní Mgr. Evě Geršlové, Ph.D. za cenné rady a konzultace.

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Zpracovatelka: **Bc. Pavla Čechová, DiS.**
Studijní program: **Technologie odpadů**
Obor: **Technologie a management odpadů**
Konzultant: **Ing. Martin Šotnar**
Název tématu: **Analýza toxických kovů v půdách v bývalém Barnovsko-Rudoltovickém rudním revíru**
Rozsah práce: **50-60 stran**

Zásady pro vypracování:

1. Popište na základě rešeršního studia možnosti výskytu toxických kovů a jejich zdroje v bývalém Barnovsko-Rudoltovickém rudním revíru. Vzhledem k sousedství Vojenského výcvikového prostoru (VVP Libavá) se zaměřte také na možný původ kovů z vojenské činnosti.
2. Připravte přehled legislativy dotýkající se výskytu toxických kovů v půdách.
3. Vyberte minimálně 20 lokalit, na každé z nich odeberte min. 3 vzorky půdy.
4. Odebrané vzorky připravte k analýze a proveďte analýzu RFA (koncentrace toxických kovů a polokovů).
5. Získaná data graficky vyjádřete, porovnejte s platnými normami a interpretujte rozsahy zjištěných koncentrací a možný původ analyzovaných prvků.

Seznam odborné literatury:

1. BENCKO, V. – CIKRT, M. – LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. vyd. Praha: Grada Publishing, 1995. 282 s. ISBN 80-7169-150-X.
2. ZÍTKA, O. – KRYSTOFOVÁ, O. – ŠOBROVÁ, P. – ZEHNÁLEK, J. – BEKLOVÁ, M. – ADAM, V. – KIZEK, R. A novel method for analysis of plants' resistance to heavy metals. In *MendeNet 2011*. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2011, s. 1060–1064. ISBN 978-80-7375-563-8. URL: https://mnet.mendelu.cz/mendelnet2011/mendelnet_2011_fulltext.pdf
3. KLECKEROVÁ, A. – DOČEKALOVÁ, H. – HEDBÁVNÝ, J. Assessment of heavy metals content in urban soils using different extraction methods. In *XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Mendelova univerzita v Brně: Mendelova univerzita v Brně, 2012, s. 93–95. ISBN 978-80-7375-618-5.
4. DOČEKALOVÁ, H. a kol. Concentrations of metals in radish compared to their measurement in soils. In *Conference on DGT and the Environment*. University of Cagliari: 2009, s. 70.
5. SOOD, P. P. – PRAKASH, R. *Heavy metal pollution, toxication and chelation*, 1. vyd. New Delhi: M D Publications, 1998. 387 s. ISBN 81-7533-076-7.
6. KLECKEROVÁ, A. – ŠEBKOVÁ, M. – DOČEKALOVÁ, H. Toxic metals in Brno urban soils and the plants of common dandelion (*taraxacum officinale*). In *XI. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. 1. vyd. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2011, s. 344–349. ISBN 978-80-7375-514-0.
7. HAYAT, S. *Heavy metal contamination of soil: problems and remedies*. Enfield, NH: Science Publishers, 2005. 252 s. ISBN 1-57808-385-0.
8. ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3. vyd. Dordrecht: Springer, 2013. 613 s. ISBN 978-94-007-4469-1.

Datum zadání diplomové práce: říjen 2015

Termín odevzdání diplomové práce: duben 2017


Bc. Pavla Čechová, DiS.
Autorka práce




Mgr. Milan Geršl, Ph.D.
Vedoucí práce


prof. Ing. Jan Mareček, DrSc., dr. h. c.
Vedoucí ústavu


doc. Ing. Pavel Ryant, Ph.D.
Říkárn AF MENDELU

ABSTRAKT

Diplomová práce porovnává výskyt toxických kovů v půdách v bývalém Barnovsko-Rudoltovickém rudném revíru.

První část diplomové práce zahrnuje literární rešerši, vymezení vybraných toxických kovů, jejich mobilitu, historii těžby olovených rud na území Oderských vrchů a vymezení možného antropogenního zdroje těchto kovů v uvedené lokalitě. Poslední část literární rešerše se zabývá legislativními požadavky na obsah kontaminantů v půdě dané zákony a jejich prováděcími vyhláškami MŽP.

Experimentální část diplomové práce je zaměřena na laboratorní zpracování 22 odebraných vzorků půd v klíčové oblasti, jejich analýzu pomocí rentgenofluorescenčního analyzátoru, porovnání přirozeného výskytu toxických kovů s antropogenní kontaminací a zhodnocení podle platných právních předpisů ČR.

KLÍČOVÁ SLOVA

Barnovsko-Rudoltovický rudný revír, toxické kovy, půda, rentgenová fluorescence

Abstract

Thesis compares the occurrence of toxic metals in soils in the former Barnov-Rudoltovice ore district.

The first part includes a literature review, definition of selected toxic metals, their mobility, the history of mining of lead ores on the territory of the Oder hills and delimitation-potential anthropogenic sources of toxic metals in this area. The last part of literature-agrarian research deals with the legislative requirements for the content of contaminants in the soil of the laws and their implementing regulations of the Ministry of Environment.

Experimental work is focused on laboratory processing 22-tion of taken soil samples in the key areas of analysis by XRF, comparison of the natural occurrence of toxic metals and anthropogenic contamination assessment under the applicable laws of the Czech Republic.

KEY WORDS

Barnov-Rudoltovice mining district, toxic metals, soil, X-ray fluorescence

Obsah

1	Úvod	10
2	Literární přehled	
2.1	Vymezení zájmové oblasti	11
2.2	Historie území	11
2.3	Těžba Pb-Ag rudy v Oderských vrších	12
2.3.1	Rudný okrsek u Budišova	13
3	Půda	14
3.1	terénní odběr vzorků půd	15
4	Těžké kovy	15
4.1	Olovo	17
4.1.1	Přírodní zdroje olova v životním prostředí	17
4.1.2	Antropogenní zdroje olova v životním prostředí	18
4.1.3	Mobilita a rozpustnost olova v půdě	19
4.1.4	Olovo a rostliny	19
4.1.5	Vliv olova na lidské zdraví	20
4.2	Rtuť	21
4.2.1	Přírodní zdroje rtuti v životním prostředí	21
4.2.2	Antropogenní zdroje rtuti v životním prostředí	21
4.2.3	Mobilita a rozpustnost rtutě v půdě	22
4.2.4	Rtuť a rostliny	22
4.2.5	Vliv rtutě na lidské zdraví	23
4.3	Kadmium	23
4.3.1	Přírodní zdroje kadmia v životním prostředí	23
4.3.2	Antropogenní zdroje kadmia v životním prostředí	24
4.3.3	Mobilita a rozpustnost kadmia v půdě	25
4.3.4	Kadmium a rostliny	25
4.3.5	Vliv kadmia na lidské zdraví	26
4.4	Arsen	26
4.4.1	Přírodní zdroje arsenu v životním prostředí	26
4.4.2	Antropogenní zdroje arsenu v životním prostředí	27
4.4.3	Mobilita a rozpustnost arsenu v půdě	27

4.4.4	Arsen a rostliny	28
4.4.5	Vliv arsenu na lidské zdraví	28
4.5	Měď	29
4.5.1	Přírodní zdroje mědi v životním prostředí	29
4.5.2	Antropogenní zdroje mědi v životním prostředí	29
4.5.3	Mobilita a rozpustnost mědi v půdě	30
4.5.4	Měď a rostliny	30
4.5.5	Vliv mědi na lidské zdraví	31
5	Mobilita těžkých kovů	31
6	Munice	34
6.1	Konstrukční schéma náboje	34
6.2	Ekologické požadavky na munici	35
6.3	Těžké kovy v munici	37
7	Legislativa	39
7.1	Vyhláška MŽP ČR 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy	40
7.2	Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění – 2013	44
8	Metodika	44
8.1	Terénní práce	46
8.2	Laboratorní zpracování vzorků	46
8.2.1	Rentgenofluorescenční analýza (RFA)	47
9	Výsledky	49
9.1	Výsledné hodnoty rentgenofluorescenční analýzy (RFA)	49
9.2	Výsledné hodnoty pH a oxidačně-redoxního indexu ve vzorcích zemín	54
9.3	Výsledné hodnoty těžkých kovů z analýzy RFA	57
9.3.1	Olovo	57
9.3.2	Kadmium	58
9.3.3	Arsen	58
9.3.4	Měď	60
9.4	Stanovení koeficientu průmyslového znečištění a indexu	

geoakumulace	60
9.5 Mobilita a rozpustnost toxických kovů	66
10 Diskuze	67
10.1 Olovo	67
10.2 Kadmium	68
10.3 Rtuť	69
10.4 Arsen	69
10.5 Měď	70
10.6 Vliv pH půdy zájmového území na těžké kovy	71
11 Závěr	72
12 Přehled literatury	74
Seznam obrázků	
Seznam tabulek	
Přílohy	

1 ÚVOD

Kontaminace složek životního prostředí je spojena s lidskou činností již mnohá desetiletí. Obavy ze zvyšujících se koncentrací cizorodých látek ve vodě, půdě, ovzduší i v organizmech vedou k rozvoji postupů a metod pro snižování a odstraňování kontaminace antropogenního původu ze životního prostředí. Mimo konvenční metody, které často zahrnují nákladné a energeticky náročné procesy, se jako nadějně jeví metody bioremediační, zejména fyto remediacce. Tuto technologii využívají rostliny pro fixaci, akumulaci a v případě organických sloučenin i rozklad nebezpečných kontaminantů životního prostředí.

Půdní znečištění těžkými kovy má původ především v emisích, které se dostávají suchými či mokrymi depozicemi na zemský povrch, respektive na půdu. Půdní pokryv na území České republiky se vyznačuje značnou heterogenitou, danou geologickým podložím, rozdílností klimatických podmínek i způsobem obhospodařování půdy člověkem. Všechny složky životního prostředí přirozeně obsahují těžké kovy, jež jsou uvolňovány do prostředí zvětráváním matečné horniny anebo emisí těžkých kovů působením lidských činností, zahrnující těžký průmysl, těžbu surovin, dopravu, spalování fosilních paliv, metalurgický a chemický průmysl a výrobu slitin. Mezi toxikologicky nejvýznamnější patří zinek, kadmium, rtuť, olovo, měď, nikl a arsen (Makovníková, 2006). Těžké kovy, které se takto do půdy dostávají, v ní přetrvávají a mohou působit na růst rostlin či aktivitu půdních mikroorganismů, mohou být absorbovány do pletiv rostlin a potravním řetězcem ohrožovat zdraví člověka (Kleckerová a kol., 2013). Takovým negativním působením může docházet ke změně struktury enzymů, bílkovin (As), vytěsnění minerálu vápníku z kostí (Pb), inhibici enzymů (Cd, Hg) (Klusoň, 2014) a poškození tak řady orgánů a systémů, především CNS, hematopoetického systému, jater a ledvin. Pro půdy kontaminované těžkými kovy je charakteristická nízká dostupnost živin, rozpad půdní struktury, nízký obsah organické hmoty, acidita a zasolenost (Adriano a kol., 2001).

Pro zhodnocení míry zatížení půdního profilu antropogenní činností byla vybrána lokalita Oderských vrchů, na jejíž části území se provádí výcvik ozbrojených složek České republiky a vzorky půd poté byly porovnány s přirozeným výskytem těžkých kovů z matečné horniny. Na tomto území od 13. stol. a zejména v 19. stol. byla intenzivně těžena břidlice a stříbro nesoucí galenit (PbS) s obsahem stříbra od 170

do 250 g.t^{-1} (Gottwald, 1980), a to v dolu Willibald (Staré Oldřůvky) a dolech Franz a Moritz (Barnov) (Losert, 1962). Z tohoto důvodu zde byl očekáván vyšší výskyt olova v prostředí. Rozloha oblasti činí 580 km^2 a rozkládá se mezi městy Olomouc, Lipník nad Bečvou, Hranice, Potštát a Šternberk. Část území umožňuje výcvik vojáků ve střelbě z ručních zbraní (samopaly, pistole a kulometry) na pěchotních střelnicích (Roušar a Švarcová 2006). Právě při takové činnosti dochází ke kontaminaci toxickými kovy, jako jsou Pb, Cd, Hg, Cu, Ni a další, které se využívají jako náplně do střel olověné jádro a olověný kužel, nebo jejich slitiny Cu a Zn, tj. mosaz jako obal pláště nábojnice (Plíhal, 2010).

2 LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1 Vymezení zájmové oblasti

Rudní revír okolo dnes již zaniklých hornických obcí Barnov a Rudoltovice se rozkládal na území dnešního Libavska, tj. v Oderských vrších (Machala, 2010), jež jsou součástí vyššího geomorfologického celku Nízký Jeseník. Na severozápadě sousedí s územím Nízkého Jeseníku, na jihovýchodě území hraničí s Moravskou bránou a na jihozápadě a jihu přechází ve Střední Moravu a Hanou. Průměrná nadmořská výška Oderských vrchů se pohybuje okolo 650 m n. m. (Demek a kol., 1965) s nejvyšším vrchem Chlum ($705,7 \text{ m n. m.}$) a nejnižším bodem (320 m n. m.) ležícím u práslavických kasáren v jižní části území. Na úpatí Fidlova kopce v Kozlovské vrchovině pramení řeka Odra, na níž se nachází dvě největší vodní nádrže tohoto regionu - Barnov o rozloze 12 ha a nádrž Čermná s rozlohou $7,5 \text{ ha}$ (Roušar a Švarcová 2006). Převážně se zde nachází paleozoické horniny spodního karbonu, tj. horniny moravického souvrství a hradecko-kyjovického souvrství, které jsou tvořeny prachovými břidlicemi s hojnými tenkými vložkami jemně zrnitých drob (Dvořák a kol., 1991) obsahující z žilovin křemen, růžový ankerit, manganokalcit, kalcit a z rudných nerostů galenit, chalkopyrit, sfalerit a pyrit. Vzácněji se zde vyskytuje arsenopyrit, baryt a fluorit (Losert, 1962).

2. 2 Historie území

Z historického pohledu tuto oblast osídlují již v 11. století Slované a vzhledem

k méně úrodné zemědělské půdě je největší obživou obyvatelstva pastevectví. Od 13. století území kolonizují Němci, lákáni nerostným bohatstvím kolem Budišova nad Budišovkou, Barnova a Starých Oldřůvek (Roušar a Švarcová 2006).

Ve 20. stol. se obyvatelé hlásí k německému původu (až z 98 %), podporují německé politické strany a v říjnu 1938 dochází k připojení regionu k Německu jako tzv. Sudetská župa (Machala, 2010). Po druhé světové válce byl na území Oderských vrchů zřízen Vojenský výcvikový tábor Moravský Beroun, jehož správním střediskem se později stává Město Libavá, kam spadá i 24 obcí a osad v této oblasti. Mezi ně patří: (Barnov/Olověná, Černá, Heroltovice, Keprtovice/Údolná, Luboměř pod Strážnou, Město Libavá, Milovany, Nová Ves nad Odrou, Nové Oldřůvky, Olejovce, Rudoltovice, Smilov, Stará Voda, Velká Střelná, Vojnoviče, Zigartice/Mastník, Heřmánky, Kozlov, Ranošov, Slavkov, Jestřabí, Nepřívaz, Varhošť, Bělá). V roce 1947 dochází ke konfiskaci majetku pro Československý stát k využití armády a zaniknutí 19 obcí, mezi které patří i Barnov a Rudoltovice (Roušar a Švarcová, 2006). Ve vzniklém vojenském výcvikovém prostoru byly během let zřízeny pěchotní střelnice Smilov (1947), tanková střelnice Oderský vrch (1948), pěchotní střelnice Strážisko, pěchotní střelnice Velká Střelná, dělostřelecká střelnice Rudoltovice a Nové Oldřůvky, letecká střelnice Nová Ves, protitanková střelnice Libavský vrch a minometní střelnice Varhošť. V roce 1957 pak vznikla tanková střelnice Přešlavice, pěchotní střelnice Daskabát, součinnostní střelnice Brána, střelnice bojových vozidel pěchoty Smilov, tankodrom Libavá a autodrom Stará Voda. V roce 1968 přešel vojenský výcvikový prostor Libavá do společného užívání našich i sovětských vojsk, jejichž působení v letech 1989 až 1990 bylo ukončeno a sovětská vojska byla do roku 1991 z Libavé stažena (Roušar, Švarcová 2006). V dnešní době patří část oblasti Oderských vrchů k pěti vojenským újezdům na území České republiky a vztahuje se na něj zákon číslo 222/1999 Sb., o zajišťování obrany České republiky. Celková rozloha vojenského újezdu Libavá činí 327,24 km².

2.3 Těžba olovené rudy v Oderských vrších

První dochované zmínky z 15. a 16. stol. o těžbě olovo-stříbrné rudy se opírají o tři dokumenty, dekret Jana Planknara z Hory vikštejnské a vladislavské z roku 1544, o list Ferdinanda I. a jeho syna arciknížeti Ferdinandovi z roku 1551, a o koncept horního práva a řádu vydaného Baltazarem Švajnicem pro doly u Kletného, z roku 1555, které

poukazují na dolování olovo-stříbrných rud v oblasti Oderských vrchů. K jejich malému vytěžení a nakonec i zániku nevedlo vyčerpání ani chudost ložisek, ale rozpory mezi podnikateli a majiteli panství (Novák a Šefčík, 1981). K navázání na těžbu následně došlo až při kopání studny a náhodnému objevu staré štoly - v 19. století (Novák, 1980).

2.3.1 Rudný okrsek u Budišova

Podle Loserta (1962) se středověké a novověké kutací práce v Oderských vrších koncentrují do tří hlavních rudných okrsků:

Rudný okrsek u Velké Bystřice (Goldgrund, Mariánské údolí, Hlubočky)

Rudný okrsek u Budišova (Staré Oldřůvky, Barnov, Rudoltovice, Luboměř)

Rudný okrsek u Fulneku (Pohoř, Odry, Jerlochovice, Slezské Vlkovice).

V budišovském okrsku se těžily olovené rudy na 5 místech, poloha 4 je známá a ověřena výzkumem. Pátá lokalita by měla být v Luboměři pod Strážnou, ale pokusy o nalezení stařin nebyly úspěšné. Doložené údaje o bánském podnikání v budišovském okrsku kladou začátek dolování v tomto okrsku do roku 1671, kdy Kašpar ze Schertzu na Spálově a Deštné přiznal 3 doly, z nichž jeden byl v Barnově, druhý v Luboměři a třetí ve Spálově. Největšího rozkvětu dolování dosáhlo Budišovsko ve druhé polovině 19. stol. Mezi první těžařské společnosti, které zahájily těžbu olovo-stříbrných rud, byla libavská důlní společnost složená z majitele břidlicových dolů Willibalda Posselta a libavského notáře F. Kupida, u Starooldřůvského mlýna (Altendorfer). První ložisko bylo pojmenováno jako důl Willibald-Zeche. Vzorek horniny z něj byl analyzován Generálním zkušebním úřadem ve Vídni s výsledkem: 83,7 % Pb, 12,57 % S, a 0,025 % Ag. Pod dojmem úspěšných výsledků kutání u Starooldřůvského mlýna se pokusila Libavská důlní společnost o těžbu na lokalitě ležící mezi obcemi Rudoltovice a Barnov, kde narazili na druhé ložisko Karlovy žíly, které bylo pojmenováno jako důl Franz. V roce 1891 po osobních neshodách v Libavské důlní společnosti se ujala dolování v Barnově berlínská firma sourozenců Ollendorfových, která jej provozovala až do května 1896. V letech 1897–1925 přecházely práva k dolům k mnoha podnikatelům, což vedlo k jejich vytěžení a následného uzavření z důvodu nedostatku provozního kapitálu, odlehlosti ložisek, pracovních neshod v důlních společnostech a velkých přítoků vody. Naposledy se o otevření barnovských ložisek uvažovalo za druhé světové války, kdy bylo k jejich posouzení vysláno několik báňských odborníků. Analýzy galenitu vykazovaly vysokou čistotu a ruda

nepotřebovala před hutněním žádné větší úpravy. Mineralogický charakter rud budišovského okrsku z odebrané rudy získané z částečně přístupné sledné chodby na ložisku Willibald a z hald a slepé šachtice na dole František – Karel vyplývá, že ruda je značně homogenní, tvořená z 95 % galenitem a zbytek křemenem. Spektrální analýzou rud pak byl zjištěn obsah jednotlivých prvků v galenitu: do 1 % Pb, do 0,1 % Ag a Cu, od 0,1–0,01 % Ca, Mg, Ag, Fe a Sb, méně než 0,001 % Bi, Al, Cd, Sn a Sr (Losert, 1962).

Kromě ložisek olovo-stříbrných rud je v lokalitě Oderských vrchů doloženo i rýžování zlata převážně v okolí Velké Bystřice a Noberčan. Nacházejí se zde i četná ložiska pokrývačské břidlice s drobným výskytem galenitu, sfaleritu, chalkopyritu, provázené křemennou nebo karbonátovou žilovinou (Losert, 1962), zmiňované od druhé poloviny 18. století. Hlavní rozvoj těžby a zpracování břidlic nastal až ve druhé polovině 19. století – Velká Střelná a Hrubá Voda – Hlubočky. V letech 1920–1945 postupně docházelo k útlumu těžby a v 50. letech byla zcela ukončena (Roušar a Švarcová, 2006).

3 PŮDA

Definice podle Rammana – Půda je povrchová, zvětrávající vrstva pevné zemské kůry, která se skládá z rozdrobených, chemicky pozměněných hornin se zbytky rostlin i zvířat žijících na nebo v půdě (Jandák, 2001).

Půda je také definována jako samostatný přírodně-historický útvar, který vzniká a vyvíjí se zákonitým procesem působením několika půdotvorných činitelů, např. matečnou horninou, reliéfem území, podzemní vodou, podnebím, rostlinami a živočichy (Jandák a kol., 2004).

Půda vykazuje výraznou dynamiku fyzikálních, chemických a mikrobiálních procesů. Svou povahou se jedná o polydisperzní systém obsahující nejen minerální části, ale i složky organické (humus) a živé organizmy (Vráblíková a kol., 2006). Členění půdotvorných substrátů je součástí každého klasifikačního systému půd, v České republice je půda řazena podle Taxonomického klasifikačního systému půd České republiky (Němeček a kol. 2001). Míru znečištění lépe vyjadřují obsahy kontaminantů v půdě a sedimentech než v atmosféře a vodě. Na znečištění půdy se podílí jak atmosférická depozice, tak i přenos látek vodou (Makovníková a kol, 2006), které jsou antropogenní-

ho původu a mohou v půdě přetrvávat tisíce let a je velmi obtížné eliminovat jejich účinky na rostliny a na půdní úrodnost (Alloway, 1990).

Půda významně snižuje množství těžkých kovů v ostatních složkách životního prostředí, např. kadmia, arsenu a niklu (ze 70–80 %), rtuti a olova (z 50 %). Výjimku tvoří chrom a kobalt, kde hodnoty na výstupu z půdy jsou vyšší než hodnoty na vstupu (Beneš, 1994). Bencko a kol. (1995) udává poločas rozpadu těžkých kovů v půdě pro zinek na 70 až 510 let; pro kadmium na 13 až 1100 let; pro měď na 310 až 1500 let; a pro olovo 740 až 5900 let.

3.1 Terénní odběr vzorků půd

Prvním krokem při analýze obsahu těžkých kovů v půdě je odběr vzorku půdy a její předpříprava. Množství těžkých kovů závisí na typu půdy a biodostupnosti. Proto je rozhodující velikost a počet vzorků a výběr vzorkovacích míst. Vlastní odběr vzorků se v terénu provádí upraveným rýčem, spirálovým vrtákem nebo trubkovým vzorkovačem do hloubky 15 až 25 cm a s množstvím cca 0,5–1 kg půdy (Popl a kol., 1999). Odebrané vzorky půd se v terénu uloží do dvojitého polyethylenového sáčku a označí. Předmětem zápisu údajů jsou pak jméno odběratele, číslo vzorku, datum, místo a hloubka odběru, velikost popř. typ vrtáku nebo trubky, popis typu půdy a hloubce hladiny spodní vody. Dodatečné informace se mohou týkat teploty, srážek, způsobu obdělávání pole atd. V laboratoři se vzorek půd zbaví hrubých nečistot (kameny, dřevo tráva), usuší se a přeseje (Čurdová a Tvrđíková, 1994). Před vlastním stanovením se obvykle ještě ve vzorku stanoví výměnná půdní reakce pH-KCl či aktivní půdní reakce pH-H₂O (Popl a kol., 1999).

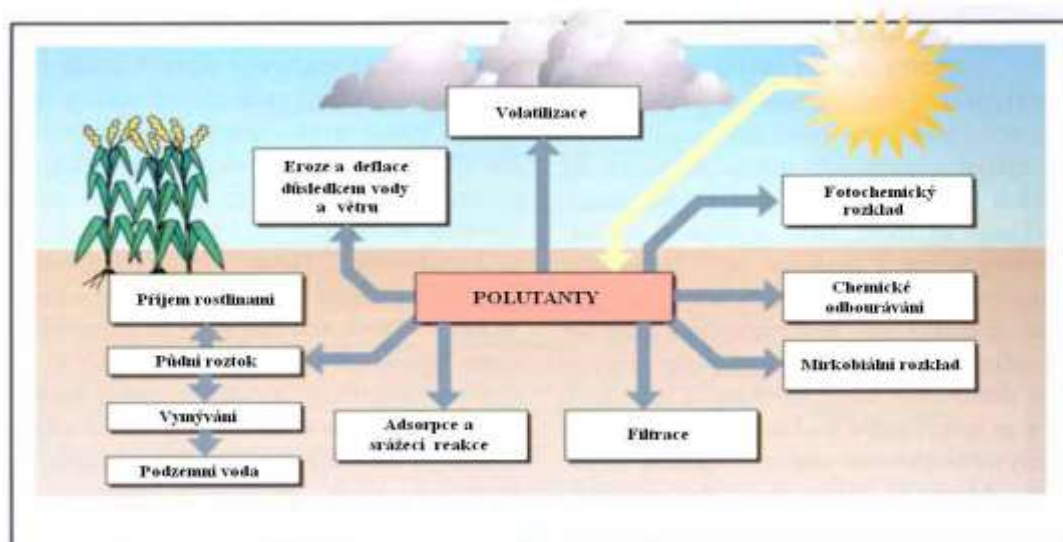
4 TĚŽKÉ KOVY

Základní kritérium pro jejich označení je hustota vyšší než 5 g·cm⁻³. Těžké kovy a polokovy členíme na **životně nezbytné esenciální prvky** Fe, Cu, Zn, Co, Cr, Sn, **pravděpodobně nezbytné prvky** – Ni, Al, Sb, a na **toxické prvky** – As, Cd, Pb a Hg (Bencko a kol., 1995). Těžké kovy se v životním prostředí nalézají ve formě elementární nebo ve formě anorganických či organických sloučenin (Gažo a kol, 1974). V ele-

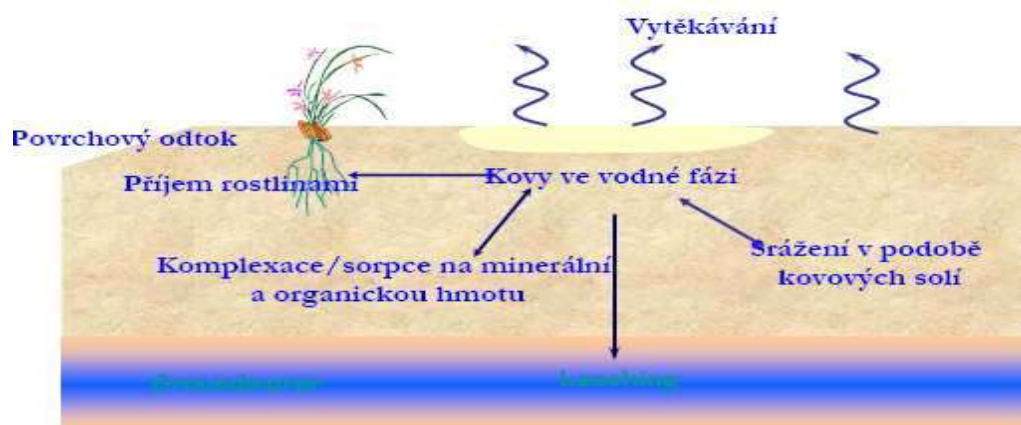
mentární formě a ve formě omezeně rozpustných komplexních sloučenin bývají (až na výjimky) málo nebezpečné, opakem jsou velmi dobře rozpustné anorganické sloučeniny (Miesler a Tarr, 2010), které jsou všeobecně považovány za toxické nebo vysoce toxické (Holleman a Wieberg, 2001). Vysoce toxické jsou také organické deriváty těžkých kovů, dimethylrtuť nebo tetraethylolovo (Riedl a Vondráček, 1980). Toxické kovy se dlouhodobě kumulují v půdě, v rostlinném či živočišném materiálu a nahrazují esenciální kovy v enzimech a dalších biomolekulách, a tím následně inhibují jejich funkce. Kontaminovaná půda s toxickými kovy představuje riziko pro obyvatelstvo i ekosystém, především přenosem tohoto kontaminantu půdou, podzemní či nadzemní vodou do potravního řetězce s konečným depozitem v člověku.

Antropogenní činnosti produkující toxické kovy jsou například chemický průmysl, zpracování rud a kovů, likvidace kovového odpadu, aplikace zemědělských hnojiv, aplikace čistírenských kalů, energetika, strojírenství, doprava, zemědělství (pesticidy), spotřební zboží a v neposlední řadě přírodní zdroje toxických kovů (Čížek, 1993). Zanedbat pak nelze ani automobilovou dopravu a používání barviv a pigmentů (Kafka a Punčochářová, 2002).

Jedna z metod, která je i v podmínkách České republiky využívána pro dekontaminaci půdy toxickými kovy je **fytoremediace**. Jedná se o technologii zbavující půdní prostředí nebezpečných látek s využitím rostlin pro jejich fixaci, akumulaci a rozklad nebezpečných kontaminantů. Nadzemní části rostlin obsahující naakumulované kontaminanty jsou následně bezpečně uloženy na skládkách nebo dále zpracovány chemicky, tepelně či mikrobiologicky (Schier, 2005). Rostliny nejvhodnější pro fytoremediaci se vyznačují rychlým růstem, produkcí velkého množství biomasy, hlubokými kořeny, lehkou sklíditelností a schopností hromadit ve své biomase velké množství toxických kovů. Mezi takové rostliny patří křídlatka sachalinská (*Reynoutria sachalinense*), která dokáže vyčerpat z půdy za 1 rok až 1,3 kg kadmia, 24 kg olova a 322 kg zinku za předpokladu výnosu 30 tun suché hmoty na 1 ha (Diez a Krauss, 1995). Vedle rostlin s přirozenou schopností kontaminanty akumulovat a detoxikovat jsou v současné době připravovány i geneticky modifikované rostliny, do nichž jsou implementovány cizorodé geny zvyšující jejich akumulační (bioremediační) potenciál (Mališová a Mestek, 2009).



Obr. 1 Osud polutantů v prostředí (Holoubek, 2006).



Obr. 2 Chování kovů v prostředí (Holoubek, 2006).

4.1 Olovo (lat. *Plumbum*)

Olovo je měkký modrostříbrně bílý, velmi poddajný a tažný toxický kov s hustotou $11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, se silným působením na živou biotu. Na Zemi je hojně rozšířen ve všech složkách životního prostředí díky antropogenní činnosti (Bencko a kol., 1995).

4.1.1 Přírodní zdroje olova v životním prostředí

Olovo se vyskytuje v životním prostředí jako následný efekt při zvětrávání hornin a vulkanické činnosti (Monstra a kol., 2004). Je chemicky vázané ve více než 200 minerálech, např. galenitu (PbS), anglesitu (PbSO_4) a cerussitu (PbCO_3) a pyromorfitu $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. Elementární olovo se v přírodě vyskytuje pouze vzácně. Množství olova

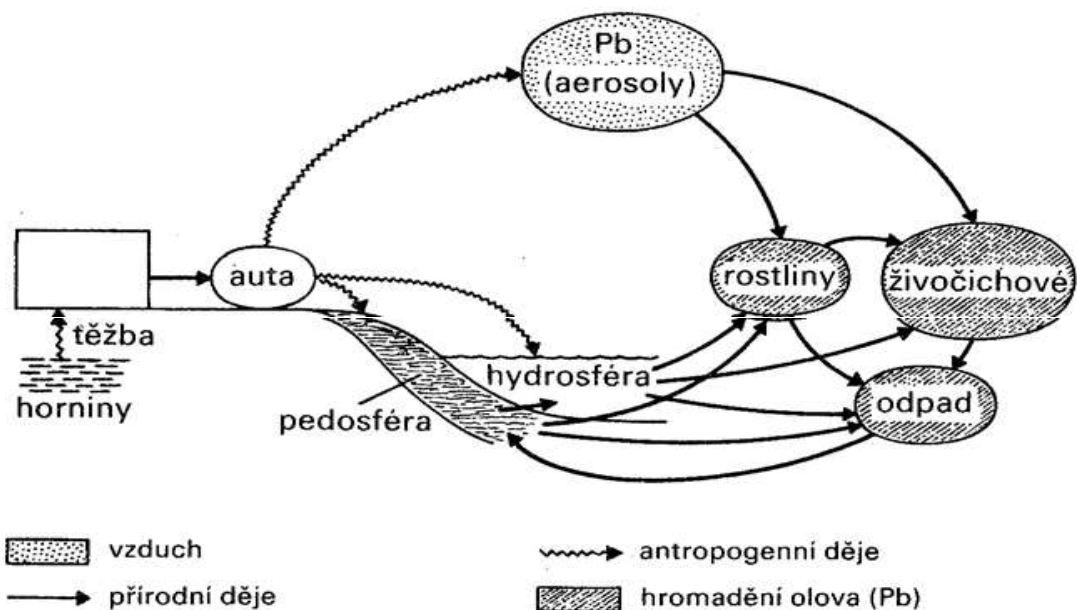
v zemské kůře je zvyšováno v důsledku radioaktivních rozpadových řad uranu a thoria, jejichž konečným produktem jsou izotopy olova (Kabata–Pendias a Pendias, 2001).

Přírodní obsahy olova v půdách se značně liší v různých zemích a literaturách. Někteří autoři např. Suk (1999) uvádí $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Berrow a Reaves (1984) $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a Kabata-Pendias a Pendias (2001) odhadují $35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ložiska olova jsou dělena do 5 typů - sedimentární, vulkanosedimentární, metasomatické, kontaktně metamorfni a žilné. Z ložisek prvního typu pochází větší část světové těžby. Olovo se vyznačuje výraznými chalkofilními vlastnostmi (Kabata-Pendias, Pendias, 2001).

4.1.2 Antropogenní zdroje olova v životním prostředí

Mezi zdroje znečištění životního prostředí olovem patří úpravny rud, hutě, spalovny odpadů, chemický průmysl, pigmenty do barev, insekticidy, používání olovnatého benzínu a akumulátorů, energetický průmysl, agrochemikálie a zapravování kalů z čistíren odpadních vod na půdy (Panáček a Balzerová, 2013). Pro výrobu baterií se olovo využívá až ze 70 %, pro výrobu barviv a chemikálií ze 13 %. V souvislosti s municí se nejčastěji používá pro výrobu oloveného jádra a pláště ke zvýšení průbojnosti střely (Plíhal, 2010). Množství antropogenního olova uvolněného do atmosféry během posledních dvaceti let kleslo, což způsobil zákaz výroby a prodeje olovnatého benzínu, který nastal ve světě již v osmdesátých letech (ČR od roku 2001) (Teutsch a kol., 2001). Olovo může být součástí starých vodovodních potrubí a starých malířských barev (Fergusson a Kim, 1991).

Hlavním zdrojem aerosolů olova v atmosféře byly tedy spalovací procesy. Doba setrvání olova v ní stoupá s výškou, v nízké troposféře setrvává přibližně 9 dní, ve vyšší troposféře několik týdnů a ve stratosféře až několik let. Kolář (1999) udává, že obsah olova na zemědělských půdách v okolí dálnic se pohybuje od 75 do $170 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Obr. 3 Cyklus olova (Císař, 1987).

4.1.3 Mobilita a rozpustnost olova v půdě

V půdách je olovo velmi málo mobilní, z důvodu tvorby nerozpustných komplexů, uhličitanů, fosforečnanů, hydroxidů a síranů (Garcia-Delgado a kol., 1996) a také vzhledem k adsorbci na jílovou frakci i humus (Beneš, 1994). Mobilizace či vyluhování půdním roztokem nebo kyselým deštěm není příliš výrazné, fulvokyseliny olovo chelatizují, čímž zvyšují jeho pohyblivost v půdě a přijatelnost pro rostliny. Schopnost sorpce olova v půdách se zvyšuje s rostoucím pH, kationtovou výměnnou kapacitou a s rostoucím množstvím organického uhlíku v zemině, v závislosti na Eh (redoxní potenciál) viz příloha 3 a na obsahu fosforečnanů (Richter, 2004). Na sloučeniny olova je nejbohatší vrchní pěticentimetrová vrstva půdy, s přibývajícím hloubkou obsah olova klesá (Richter, 2004). Vysoké koncentrace olova v půdě naopak snižují biologickou aktivitu půd (Tlustoš a kol., 2007). Na pohyb olova v sedimentu mohou mít podle Abate a Masini (2002) vliv také karbonáty, Fe-Mn oxidy a hlinitokřemičitany. Mobilita olova v půdě vzrůstá také při kyselé reakci, zvyšováním pH (vápněním půd) se jeho rozpustnost snižuje (Barkouch a kol., 2007).

4.1.4 Olovo a rostliny

Olovo není esenciálním ani rostlině prospěšným prvkem. Působí toxicky na fotosyntézu, respiraci, mitózu a příjem vody. Fotosyntézu a respiraci inhibuje v mitocho-

driích již při obsahu $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Významná je také interakce olova s vápníkem, kdy olovo imituje vápník a inhibuje enzymy obsahující vápník (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Z půdy je olovo rostlinou přijímáno kořeny v lineární závislosti na jeho koncentraci v půdním roztoku, kdy je olovo nejvíce kumulováno v kořenech a translokace do nadzemních částí je minimální. Olovo se poté ukládá ve formě sraženin a krystalků podél buněčných stěn kořene (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Při vlastním příjmu převažuje příjem extracelulární, tedy pohyb pasivní, založený na iontové výměně a tvorbě komplexů s ligandami buněčné stěny (Domažlická, 1991).

4.1.5 Vliv olova na lidské zdraví

Klinické příznaky otravy olovem zahrnují poškození gastrointestinálního traktu (GIT), poškození sluchu, anémii a případně hypertenzi a poruchy vývoje reprodukčního systému (Riedl a Vondráček, 1980). Sloučeniny olova mohou do organismu vstupovat požitím či inhalací. U organických derivátů olova je pak možná intoxikace nejen inhačně, ale i přes kůži (Murray a kol., 2011). Olovo se po vniknutí do organismu kuluje v kostech jako fosforečnan olovnatý, dále v játrech a ledvinách (Kožíšek a kol., 2008). Proto můžeme díky moderním postupům instrumentální analýzy nalézt tento prvek i v nepatrných zbytcích kostí a prokázat otravu, ke které došlo i před mnoha staletími. Aerosol obsahující částice olova působí také jako alergen a v nejzářším případě může vyvolat otok plic. Olova deponované v plicích prostupuje do krevního řečiště a dále do organismu. Hladina olova v krvi bývá označována jako *plumbémie* a její sledování slouží k diagnostice akutní nebo chronické intoxikace olovem (Pelclová a kol., 2006). Z 98 % je olovo v organismu vázáno v erytrocytech a ze 2 % na plazmatické bílkoviny. Vylučování olova z organismu probíhá močí nebo stolicí (Bencko a kol., 1995).

Chronický příjem vznikající již při nízkých dávkách může vést až k poškození vyvíjející se nervové tkáně, což se u dětí projevuje zpomalením duševního vývoje, snížením IQ, dyslexií, poruchami koncentrace a k nežádoucím behaviorálním projevům (Lidský a Schneider, 2003). Mezi symptomy chronické intoxikace tímto kovem patří pocit únavy, nechutenství, nespavost často i zácpa, poruchy krvetvorného a nervového systému, trávicího ústrojí a ledvin, jež se projeví oloveným lemem (modrošedý, temný až černý) na okraji dásní, šedavým zbarvením kůže, změnami krevního obrazu, úbyt-

kem tělesné hmotnosti, slabostí, psychickými změnami, mentální retardací, při velmi dlouhém působení pak způsobuje neplodnost (Bencko a kol., 1995).

4.2 Rtuť (lat. *Hydrargyrum*)

Rtuť je těkavý toxický těžký kov, který se za normálních podmínek nachází v kapalném skupenství (Marhold, 1964). Rtuť má jeden z nejvyšších akumulčních koeficientů ($a_{Hg} = 1,106$), což zapříčiňuje, že se mimořádně silně kumuluje v sedimentech vodních recipientů, v rostlinách a zvířatech.

4.2.1 Přírodní zdroje rtuti v životním prostředí

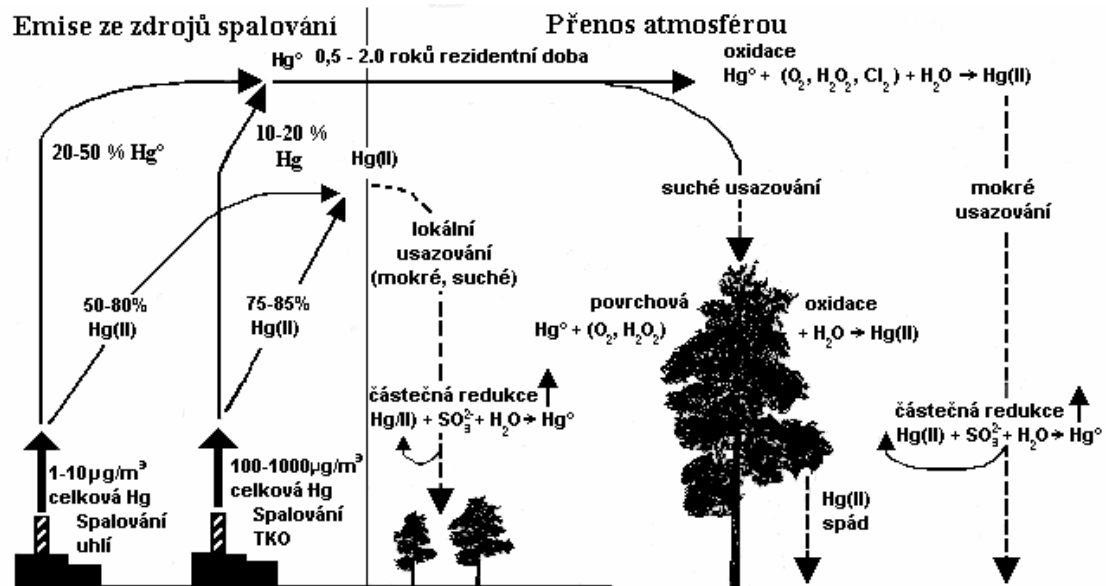
V zemské kůře je průměrný obsah rtuti asi $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ rtuti. V půdách se obsah rtuti pohybuje kolem $0,14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias a Kabata, 2001). V elementární formě se vyskytuje zřídka. Častější je její výskyt ve formě sulfidu rtuťnatého – cinabaritu (HgS - rumělka), ze kterého se také vyrábí (Gažo, 1974), dále ve formě chloridu rtuťného (Hg_2Cl_2 - kalomel), který je však díky své omezené rozpustnosti málo nebezpečný (v dřívějších dobách byl využíván jako projímadlo), dále je obsažena v rozpustném chloridu rtuťnatém (HgCl_2 – sublimát), jenž patří mezi látky vysoce toxické (Riedl a Vondráček, 1980). Další formou rtuti je fulminát rtuťnatý ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$ – třaskavá rtuť), v minulosti používaném jako třaskavina do pyrotechnických rozbušek (Clarkson, 1997).

4.2.2 Antropogenní zdroje rtuti v životním prostředí

K antropogenním zdrojům rtuti patří zpracování rud, zemědělství, elektrochemie, lékařství (teploměry, zubní amalgámy), spalování fosilních paliv (Makovníková, 2006), herbicidy, fungicidy, katalytické procesy a baterie (Šindelářová, 1988), elektrotechnika, výroba některých druhů výbojek, v polarografii, výroba hydroxidu sodného a chloru amalgamovým procesem (Marhold, 1964).

Elementární rtuť uvolněná z půdního profilu nebo z antropogenní činnosti stoupá do atmosféry, kde dochází k její oxidaci na rozpustné rtuťnaté ionty, které poté rozpuštěny v dešťové vodě kontaminují zemský povrch. Činností mikroorganismů dochází k její methylaci a produkty této přeměny mohou vstupovat do potravinového řetězce, její koncentrace se pak zvyšuje k vrcholu řetězce, kde dosahuje hodnot, které řádově

milionkrát převyšují koncentraci methylrtuti v okolní vodě (Weiss a Bernard, 2007). Obecně platí, že ryby obsahují tím více methylrtuti, čím jsou větší a čím déle žijí.



Obr. 4 Geochemický cyklus rtuti atmosférou (Capri, 1997).

4.2.3 Mobilita a rozpustnost rtuti v půdě

Rozdělení forem rtuti v půdách je závislé na půdní reakci a redox potenciálu. Kationtová forma může být snadno adsorbována půdními koloidy. Dvojmocná rtuť je rychle a silně vázána na organickou hmotu a anorganické složky. Je též poutána na povrchu jílových minerálů a hydratovaných oxidů Fe a Mn (Beneš, 1994) (příloha 4).

4.2.4 Rtuť a rostliny

Rostliny přijímají z ovzduší svými listy kovovou rtuť a dimethylrtuť, kořeny pak rtuť ve formě rtuťnatých iontů. Rtuť ovlivňuje fyziologické i biochemické reakce v rostlinách. (Panáček a Balzerová, 2013). Obsah tohoto prvku v rostlinách není závislý na jeho hladině v půdě, ale je přímo úměrný obsahu ve vzduchu. V rostlině může být rtuť přemísťována do různých tkání, intenzivně se váže v aminokyselinách, bílkovinách a enzymech. Rtuť omezuje růst rostliny, vývin kořenů a fotosyntézu. Rtuť silně kumuluje mrkev, salát, houby, jablka, zelí a fazole, nekumulují ji rajčata, okurky a řepa (Rychter, 2003).

4.2.5 Vliv rtuti na lidské zdraví

Rtuť a její sloučeniny patří mezi významné anorganické jedy. Elementární rtuť, která do těla pronikne v podobě par, je v organismu rychle oxidována na rtuťnaté ionty (Hg^{2+}). Při expozici parám kovové rtuti nebo aerosolu dochází k akutnímu poškození dýchacích cest (plicní otok) (Marhold, 1964). Významné riziko intoxikace vzniká při práci se rtutí za vyšších teplot (destilaci rtuti), kde rtuť se váže na enzymy, inhibuje je a negativně tak působí na nervový systém, ledviny, plíce a kůži. Po požití vyvolává kovová rtuť zvracení, což snižuje pravděpodobnost akutních otrav, ale vzhledem k její kumulaci v organismu dochází často k otravě opakovanými menšími dávkami rtuti.

Akutní otrava rtuťnatými solemi se projevuje kovovou chutí v ústech, tmným lemem sulfidu rtuťnatého kolem zubů, krvácivostí a hnisáním dásní, nevolností, zvracením a později průjmem, někdy záněte ledvin, třesem, poruchami řeči a chůze. Na kůži a na sliznici žaludku a dvanáctníku se tvoří vředy. Významnější než akutní otravy jsou však zmiňované otravy chronické (Klusoň, 2014).

Při chronickém působení je cílovým orgánem poškození mozek (Riedl a Vondráček, 1980). Rtuť je z organismu vylučována hlavně močí a stolicí, dále pak dechem, mateřským mlékem, potem, slinami, vlasy a nehty (Bencko a kol., 1995).

4.3 Kadmium (*lat. Cadmium*)

Kadmium je měkký, lehce tavitelný toxický kov bíle stříbrné barvy, který je chemicky příbuzný zinku (Bencko a kol., 1995). Na vzduchu je kovové kadmium relativně stálé a do ovzduší přechází ve formě těkavých sloučenin až při teplotě 480 °C (Miesler, 2010). Z jeho sloučenin je nejvýznamnější žlutý pigment sulfid kademnatý (CdS) (Gažo, 1974). Kadmium je získáváno jako vedlejší produkt při rafinaci zinku a jiných kovů, zejména pak olova a mědi (Bencko a kol., 1995).

4.3.1 Přírodní zdroje kadmia v životním prostředí

Hlavními přírodními zdroji kadmia je vulkanická činnost, zvětrávání hornin a lesní požáry. Do ovzduší se také uvolňuje z mořské tříště a rozptýlených půdních částic (Alloway, 1995). V přírodě se nenachází v čistém stavu. Mezi nejčastější sloučeniny kadmia patří CdOH^+ , Cd(OH)_2 , CdCl^+ , CdCl_4^{2-} , CdSO_4 , CdHCO_3^+ (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Zvýšený obsah Cd snižuje schopnost mikroorganismů rozkládat orga-

nickou hmotu, dochází k poškození půdní mikroflóry. Dále má negativní vliv na fixaci vzdušného dusíku a zpomaluje mineralizaci (Tlustoš a kol., 2007). Kadmium se v životním prostředí vyskytuje jako součást minerálů, dále v organických sloučeninách, vázané na půdní koloidy a v rozpustném stavu jako součást půdního roztoku. V půdách se nachází v nízkých koncentracích a doprovází hlavně zinek a olovo (Friberg a kol., 1986). Obecně koncentrace kadmia závisí na typu půdy (Kabata–Pendias a Pendias, 2001). Průměrný obsah kadmia v půdě se nejčastěji pohybuje v rozmezí od 0,01 do 1,1 mg·kg⁻¹, podle Beneše a Fabianové (1987) od 0,01 do 15 mg·kg⁻¹. Kadmium se v půdě kumuluje nejvíce ve vrstvě 0–5 cm a s přibývajícím hloubkou jeho koncentrace klesá podobně jako u olova (Richter, 2003).

4.3.2 Antropogenní zdroje kadmia v životním prostředí

Zdrojem znečištění životního prostředí jsou emise kadmia produkované energetickým průmyslem, dopravou, metalurgickým a elektrotechnickým průmyslem, zemědělstvím a zapravováním čistírenských kalů do zemědělských půd. Dále těžbou a zpracováním fosilních paliv, železných a neželezných rud (zinek, v menší míře olovo a měď) a při výrobě cementu (Baird, 2004). Kadmium je také součástí přísad obsahujících Zn (motorové oleje) a používá se stejně jako zinek při vulkanizaci pneumatik (Olajire a Ayedele, 1997). Nachází se v Cd-Ni bateriích, stabilizátorech plastů, domácích spotřebičích, barvivech. Dnes je jeho použití pro vysokou toxicitu omezeno, ale dříve bylo používáno kadmium jako antikorozi ochrana jiných kovů, při výrobě pájek a v akumulátorech (Ryan a kol., 2003). Uplatnění také nalézá v jaderné energetice (kadmiové tyče jako regulátory toku neutronů v jaderných reaktorech).

Do atmosféry může být emitováno při špatné technologii spalování odpadů nebo ropných látek (Sahmoun a kol., 2005). Následně se kadmium hromadí v půdě a vodě a vstupuje takto do potravinových řetězců (Makovníková, 2006). Průměrné roční vstupy kadmia v bývalém Československu představovaly 1,9 až 3,0 g kadmia na hektar, čímž nepřesáhly tehdejší evropský průměr 3 až 5 g Cd·ha⁻¹ za rok (Tomková a Mareček, 1988). Jeho negativní vlivy se odrážejí na biologických procesech v organizmech lidí, zvířat i rostlin (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

4.3.3 Mobilita a rozpustnost kadmia v půdě

V půdách se kadmium vyskytuje v různých formách v minerálech a organických sloučeninách, ve struktuře silikátů (tzv. reziduální frakce) a v rozpustném stavu jako součást půdního roztoku. Adsorbuje se na jílové materiály v půdě, nebo je vázán na huminové kyseliny a fulvokyseliny, se kterými tvoří rozpustné cheláty, ale také oxidy železa a manganu (Richter, 2003). Nerozpuštěné nebo absorbované formy kadmia přechází do půdního roztoku při neutrálním a mírně kyselém pH (Kubal a kol., 2002) (viz příloha 5). V silně oxidačních podmínkách je kadmium schopno tvořit stálé minerály (CdO , CdCO_3) a hromadit se ve fosfátech a biogenních usazeninách. Přeměny kadmia v půdě závisejí na pH prostředí, s rostoucím pH klesá rozpustnost kadmia a dochází k jeho imobilizaci. Naopak při $\text{pH} < 5$ je kadmium mobilnější než zinek a při pH nad 7,5 přestává být kadmium rozpustné. Za přítomnosti síranů dochází k vysrážení kadmia a tím ke snížení jeho rozpustnosti (Richter, 2003). Iontová výměna spolu s tvorbou chloridových komplexů působí na vyšší mobilitu Zn a Cd (Bäckström a kol., 2004).

4.3.4 Kadmium a rostliny

Kontaminace rostlin kadmii může nastat imisním spadem z ovzduší, ale také přijetím kadmia z půdního roztoku kořeny. Zvláště ohroženy jsou zemědělské plodiny, pěstované na kyselých půdách, jelikož při $\text{pH} = 4,0$ až $5,5$ je asi z 80 % půdní kadmium schopno migrace. Proto se ke snížení vstřebávání kadmia rostlinami doporučuje úprava půdní reakce vápněním. Většina rostlin je vůči kadmii velmi tolerantní (rajčata, brambory) a nevádí jim v půdě ani koncentrace nad $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, plodiny citlivé jako špenát, sója, tabák reagují negativně už na množství 4–13 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ kadmia v půdě. Některé rostliny dokážou velké množství kadmia využít pro vlastní vývoj a výnos, např. kukuřice. Vysoký obsah kadmia mohou kumulovat také některé houby (Beneš, 1994).

Kadmium způsobuje redukci růstu listů, hnědnutí kořenových vlásků, inhibici fotosyntézy a ovlivňuje dýchání rostlin. Patří také mezi rizikové prvky způsobující rostlině oxidační stres (Panáček a Balzerová, 2013). Dále při zvýšeném obsahu kadmia v pletivech rostlin dochází k retardaci růstu, poškození kořenů, chlorózám listů a červeno-hnědým skvrnám na listech a žilnatině, a ke změnám propustnosti buněčných membrán. Přítomnost kadmia v půdě negativně ovlivňuje klíčení rostlin (An, 2004).

Rostliny v kontaminovaném prostředí kadmíem lze považovat za rezervoár na cestě potravním řetězcem do těla zvířat a lidí (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Při zvýšeném obsahu kadmia rovněž snižuje schopnost mikroorganismů rozkládat organickou hmotu, dochází k poškození půdní mikroflóry a také je negativně ovlivňována fixace vzdušného dusíku (Tlustoš a kol., 2007). Přítomnost Cu, Se, Mn a Ca v půdě snižuje příjem kadmia rostlinami vzájemným působením těchto prvků. Také zinek má při nízkých koncentracích kadmia v půdě antagonický vliv na příjem kadmia rostlinami, ale při vysokých koncentracích kadmia je jeho působení synergické nebo nemá žádný vliv (Alloway, 1990).

4.3.5 Vliv kadmia na lidské zdraví

Kadmium a jeho sloučeniny jsou typickými kumulativními jedy a karcinogeny (Marhold, 1964). Do lidského organismu se kadmium dostává převážně inhalací a kouřením, hromadí hlavně v ledvinách a játrech, přispívá ke vzniku osteoporózy, ovlivňováním metabolismu vápníku a je také jedním z faktorů podílejících se na vzniku rakoviny plic nebo prostaty (Alloway, 1995). Z organismu je vylučováno velice pomalu (Ryan, 2003). Toxicita kadmia je spojována s podobností kademnatých iontů s ionty zinečnatými, kadmium může zastupovat zinek v enzymatických reakcích, váže se na sulfanylové skupiny nebo soutěží s biogenními prvky jako železo, zinek a měď. Například může tímto mechanismem docházet k blokaci inzulinového cyklu. Smrtelná dávka při požití kadmia je pro člověka 350 až 8900 mg (Bencko a kol., 1995). Smrtná koncentrace pro člověka činí $40\text{--}50\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ po dobu 1 h, přičemž symptomy otravy se projevují až po uplynutí latentní doby 0,5 - 10 h. Těmito příznaky jsou dráždění dýchacích cest, svíravý pocit v hrdle, kovová chuť v ústech, kašel, později je možno pozorovat příznaky podobné chřipce, dále lapání po dechu, píchání pod žebry, edém plic a nakonec až smrt způsobenou zástavou dechu. U přeživších obětí se objevuje dlouhodobé poškození jater, ledvin a reprodukčních orgánů.

Z chronických účinků je nejdůležitější karcinogenita (plíce, prostata), poškození reprodukčních orgánů, jater, plic a kostí. Ohroženi jsou kuřáci, a to i pasivní, neboť jeho výskyt je značný v cigaretovém kouři (Ryan, 2003).

4.4 Arsen (lat. *Arsenicum*)

Arsen bývá řazen mezi toxické kovy, ale svým charakterem patří mezi polokovy. Je to ocelově šedá, kovově lesklá krystalická látka, též též povahy (O'Neill, 1995).

Z minulosti je nejčastěji znám jako jedovatý oxid arsenitý (As_2O_3 arsenik, vznikající v těle až po jeho požití), ale toxické, karcinogenní a mutagenní jsou všechny jeho rozpustné sloučeniny. Mnoho z nich bylo v průběhu první a druhé světové války používáno jako bojové otravné látky (Reidl a Vondráček, 1980). Z pohledu vojenské toxikologie se jednalo o otravné látky dráždivé (sternity), které především napadaly horní a dolní cesty dýchací a jejich primární účinek neměl být pro postiženého letální. Druhou skupinou otravných látek založených na bázi arsenu byly otravné látky zpuchýřující (Tomeček, 1961). Z hlediska rizikovosti pro životní prostředí je arsen nebezpečný pro svůj vysoký kumulační koeficient umožňující vysokou kumulaci v říčních sedimentech, půdách a vyšších organizmech (Bencko a kol., 1995). Anorganické formy arsenu jsou toxicitější než organické (Blodau a kol., 2008).

4.4.1 Přírodní zdroje arsenu v životním prostředí

Arsen je přítomen v horninách obsahujících sulfidy a uhelnou příměs, u kyselých svahovin, ale také u nivních sedimentů (Němeček a kol., 1995). Uvolňuje se při zvětrávání hlušin obsahujících arsenopyrit (Craw a kol., 2002), který patří mezi sulfidové rudy arsenopyrit (FeAsS), a je součástí vulkanických hornin a hydrotermálních sedimentů. Arsen se dále může vyskytovat v Au, W, Sb, Bi, Mo (Ahn a kol., 2005), Cu, Ni, Fe, Pb rudách (Alloway, 2013). Smedley a Kinniburgh (2002) uvádí jako celosvětovou hodnotu pozadí arsenu v půdách v rozmezí od 5 do 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a průměr 7,2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, naproti tomu udává Ďuriš (2004) průměrný obsah arsenu v zemské kůře asi 1,8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a Kabata-Pendias (2001) udává průměrnou hodnotu arsenu v půdě okolo 6,83 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

4.4.2 Antropogenní zdroje arsenu v životním prostředí

Arsen se do životního prostředí dostává z hnojiv, insekticidů, léčiv, ochranných prostředků na dřevo, ze zpracování rud, imisí popílků z tepláren a spaloven (Panáček a Balzerová, 2013). Mezi nejvíce toxické látky patří dříve používané herbicidy – arseničnan sodný; Na_3AsO_4 a oxid arsenitý; As_2O_3 (Kabata-Pendias, 2011).

4.4.3 Mobilita a rozpustnost arsenu v půdě

Pohyblivost arsenu v půdě je dána jeho koncentrací, půdní reakcí, vlhkostí půdy, obsahem humusových látek a železnatých a hliníkových oxidů. Při anaerobních pod-

mínkách arsen methyduje a tyto prchavé organické sloučeniny se pak uvolňují do atmosféry. Do půdy se dostával mimo jiného ve formě arsenových pesticidů. Trojmocná forma arsenu je více mobilní a toxičtější, protože As^{3+} se na povrchu půdy oxiduje a vykazuje zvýšenou adsorpci jílovými minerály u pH 3–9, zatímco As^{5+} je silně adsorbován převážně při hodnotách pH 5 (Griffin a Shimp, 1978). V aerobních podmínkách se vyskytuje arsen jako pětimocný iont As^{5+} zhruba z 90%, v anaerobních od 15 do 40 % (Matera a Le Hécho, 2001). Obě formy jsou silně adsorbovány Fe, Al hydroxidy, karbonáty, organickou hmotou a jílovými minerály, jejichž povrchový náboj je nejvýrazněji ovlivněn pH (Wang a Mulligan, 2006). Za anaerobních podmínek dochází k redukci As^{5+} na As^{3+} (příloha 5). Na tomto procesu se mohou podílet i mikroorganismy nebo změna fyzikálně-chemických podmínek v půdě (O'Neill, 1995).

4.4.4 Arsen a rostliny

Arsen u rostlin vyvolává plasmolýzu pletiv kořenů a žloutnutí listů vedoucím až k nekróze špiček a okrajů listů což vede k redukci růstu (O'Neill, 1995).

4.4.5 Vliv arsenu na lidské zdraví

Arsen má karcinogenní účinky, způsobuje rakovinu kůže a plic. Do organismu se arsen dostává nejčastěji přímým požitím, potravou, časté jsou zvýšené obsahy v pitné vodě (Rosas a kol., 1999). Zvýšený příjem tohoto prvku poškozuje nervovou soustavu, způsobuje kožní defekty, srdeční, trávicí a krevní problémy (Mandal a Sužijo, 2002).

Symptomy akutní otravy arsenem nastávají během půl hodiny až několika hodin a zahrnují především silné křeče, bolesti v žaludku a střevech, pocit suchosti v ústech, kovovou pachů, tuhnutí, oteklý jazyk, neovladatelný třes končetin, později se záškuby svalstva v důsledku postupné obrny periferních nervových drah přenášejí i na jiné části těla. V další fázi se přidává vysilující a neutišitelné zvracení, dostávají se krvavé průjmy, bolest v jaterní krajině doprovázená jejich zvětšením, na pokožce se může objevit specifická pigmentace, vyrážka, povrchní dýchání, srdeční arytmie, tachykardie (zrychlení srdeční činnosti) nebo bradykardie (zpomalení srdeční činnosti), a v konečné fázi otravy zástava srdce. Od požití jedu do úmrtí může uplynout několik hodin až několik dní, v závislosti na dávce a stavu postižené osoby (Klusoň, 2014). Arsen je pro člověka jedovatý v dávkách již od 30 do 50 mg. Smrtelná dávka se u dospělého jedince

pohybuje v rozmezí 200 až 300 mg (Bencko a kol., 1995). Zdrojem zvýšeného příjmu prvku do těla může být potrava, nejčastěji pak ryby (Dogan a Dogan, 2007).

4.5 Měď (*lat. Cuprum*)

Jedná se o kujný, tažný kov červenohnědé barvy s hustotou $8,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Měď je tepelně vodivá s malým elektrickým odporem, odolná proti korozi (Gažo, 1974). Ryzí měď se vyskytuje vzácně.

Na území ČR byla měď těžena ve Zlatých Horách, kde byla těžba ukončena v roce 1990. Méně významné výskyty mědi, případně Cu-Zn-Pb rudy, jsou známy z mnoha lokalit v Českém masivu (Staré Ransko, Křižanovice, Svržno) (Kavina, 2001).

4.5.1 Přírodní zdroje mědi v životním prostředí

V půdě se měď vyskytuje v komplexech vázaných na organickou hmotu a v primárních a sekundárních minerálech. V minerálech je měď obsažena v chalkopyritu CuFeS_2 , chalkozínu Cu_2S , covelínu CuS , bornitu CuFeS_4 (Kabata-Pendias a Pendias, 2001), kupritu (Cu_2O), malachitu ($\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$), azuritu ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). (Bencko a kol., 1995). Množství mědi v půdě se liší podle půdního typu a horninového složení. V zemské kůře je obsah mědi okolo 55 až $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, průměrné hodnoty v půdách České republiky se pohybují mezi 13 až $24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). Vlivem biologické adsorpce klesá obsah mědi s hloubkou profilu, převážná část se nachází v humózním horizontu. Nedostatek mědi se v půdách projevuje při hodnotách pod $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (organické půdy) resp. pod $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (těžké a lehké půdy). Ze tří set známých minerálů mědi má hospodářský význam jen několik sulfidů – chalkopyrit, covelín, Cu-pyrit, chalkozin, bornit a enargit.

4.5.2 Antropogenní zdroje mědi v životním prostředí

Zdrojem emisí mědi do ovzduší jsou především hutní provozy zpracovávající horniny bohaté na měď, výroby železa a oceli, slévárny mosazi a bronzu, sekundární tavení mědi a jejích slitin. V zemědělství jsou používány sloučeniny mědi jako pesticidy a fungicidy (Bencko a kol., 1995). Významným zdrojem jsou pesticidy užívané na vinnicích, chmelnicích a v sadech (Alloway, 1995). Některé lokální vstupy jsou z koroze měděných slitin (např. elektrické dráty nebo potrubí) (Richter, 2007). Měď je nejčastěji

používaným kovem při výrobě munice, zejména se jedná o slitinu mědi a zinku, tzv. mosaz, která se používá k výrobě nábojnic (Plíhal, 2010). Dalším zdrojem mědi v městských půdách a v okolí silničních komunikací jsou oděry spojek a brzdových destiček automobilů, z brzdové kapaliny a oděru pneumatik (Šucmanová a kol., 2003), kde je měď vázaná, jak v půdě, tak v silničním prachu, na organickou složku (Li a kol., 2001). Měď se dále používá pro výrobu střešních krytin, okapů, elektromotorů, rozvodů elektrické energie, kotlů, chladičů, nádobí, kovových součástek čerpadel, kuličkových ložisek, hudebních nástrojů. Je rovněž součástí bronzu (slitina s cínem) (Bencko a kol., 1995).

4.5.3 Mobilita a rozpustnost mědi v půdě

Měď je považována za jeden z nejméně mobilních kovů (Graf a kol., 2007). Mobilitu ovlivňuje pH, organická hmota, Fe-Mn oxidy a celkový obsah mědi (Wilhelmy a kol., 1996). Se zvýšením pH prostředí se zvyšuje koncentrace rozpuštěných organických látek v půdním roztoku, které jsou zdrojem mědi a současně jejími sorbenty, kam patří oxidy a hydroxidy Fe, Mn, Al (příloha 8). Nadměrný obsah mědi může snížit přístupnost Fe z důvodu, že měď se váže pevněji než železo. Vápněním lze snižovat pohyblivost a navázání mědi. Naopak dusíkatá hnojiva, chlorid draselný, síran draselný, síran amonný a superfosfát, zvyšují kyselost a tím i přijatelnost mědi pro rostliny (Shuman, 1985). Rozpustnost mědi v přírodních vodách v kyselé oblasti je limitovaná rozpustností zásaditého uhličitanu malachitu $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ a v zásadité oblasti rozpustností $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Pokud je pH větší než 8, dochází ve vodách k fotosyntetické asimilaci zelených organismů, což následně způsobí prudký pokles rozpustnosti mědi. (Richter, 2007). Huminové kyseliny jsou schopny poutat 200–250 mmol mědi na 100 g.

4.5.4 Měď a rostliny

Rostlina přijímá a kumuluje měď v malém množství z důvodu silné adsorpce mědi v půdě nebo v kořenech rostlin. Její transport v nadzemních částech rostlin je malá. Měď je soustředěna v chloroplastech a má tak značný význam v metabolických procesech rostlin. V rostlinném pletivu vytvářejí ionty mědi komplexy s bílkoviny, účastní se řady oxidačně-redukčních procesů, plní funkci katalytického prvku a je nezbytná pro metabolismus dusíku. V rostlinách se měď vyskytuje v koncentracích od 1 do $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ suché hmotnosti tkáně (Beneš, 1994).

Vyšší nároky na měď mají obiloviny, hlavně oves, ječmen, pšenice, dále ovocné stromy a špenát. Při nedostatku mědi v rostlinách (méně než 2 ppm v sušině) dochází k nižší tvorbě semen a u obilovin se zvyšuje poměr mezi zrnem a slámou (Beneš, 1994).

4.5.5 Vliv mědi na lidské zdraví

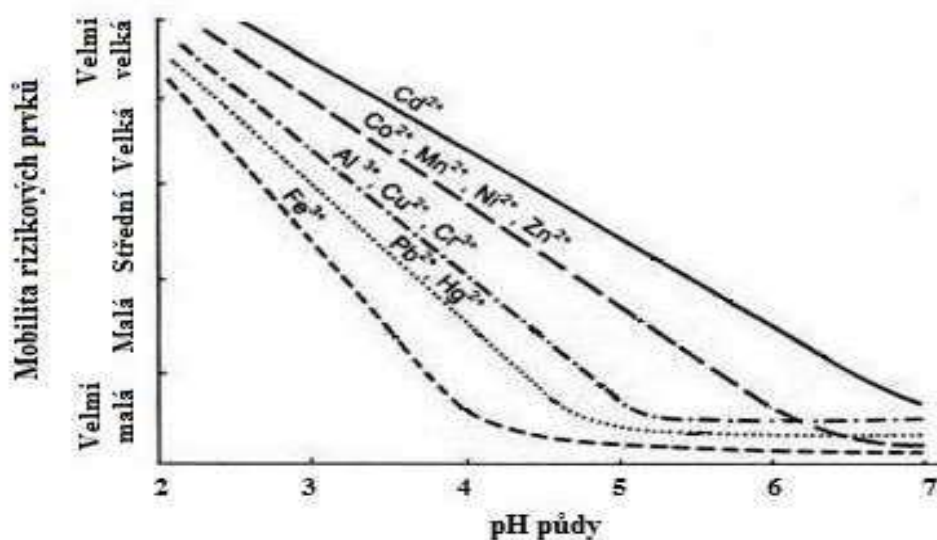
Měď je esenciální stopový prvek potřebný pro metabolismus sacharidů, pro vytváření kostní hmoty, krvetvorbu a funkce nervového systému. Elementární měď toxická není, zatímco její rozpustné sloučeniny jsou považovány za toxické (Marhold, 1964). Nadměrný příjem mědi může vést k poškození jater, nervové soustavy a může přispívat k výskytu Alzheimerovy nemoci (Uriu-Adams a Keen, 2005). S metabolismem mědi v organismu souvisí genetické onemocnění Wilsonova choroba, kde v důsledku nedostatku bílkovinného přenašeče mědi enzymu *ceruloplazminu* dochází k poruše jejího metabolismu. Měď není z těla vylučována a hromadí se především v játrech, v bazálních gangliích mozku a ledvin. V důsledku poškození jater může nastat hepatální ikterus, depozicí mědi dochází také k postižení očí (typický je tzv. Kayser-Fleischerův prsteneček) (Riedl a Vondráček 1980).

5 MOBILITA TĚŽKÝCH KOVŮ

Chemické prvky či sloučeniny jsou mobilní, pokud mají schopnost pronikat do jednotlivých složek životního prostředí. Podle Szákové (2007) je pohyblivost rizikových prvků v půdním prostředí závislá na řadě faktorů, z nichž jsou za nejdůležitější považovány:

- hodnota půdní reakce
- kationtová výměnná kapacita
- obsah a kvalita organické hmoty
- obsah a kvalita jílových minerálů
- redukčně-oxidační potenciál půdy
- struktura
- salinita půdy
- mikrobiální aktivita

Chemické sloučeniny s výraznou mobilitou pronikají na velkou vzdálenost což je ovlivněno jejich sorpcí na půdních částicích (Száková, 2007). Těžké kovy, převážně ve formě iontové, mají tendenci být více mobilní a tím i více dostupné pro složky životního prostředí (Kabata–Pendias, 2001). Těžké kovy bývají vysráženy na půdních částicích, vytvářejí složité komplexy s organickou půdní hmotou nebo jsou sorpcí vázány na půdní matici. Také půdní mikroorganismy mají podíl na rozpustnosti, mobilitě a biodostupnosti těžkých kovů, několika mechanismy. Mohou způsobit oxidačně-redukční reakce, při kterých se mění pH okolí, extrakce nebo tvorba stabilních minerálů. Mikroorganismy také dokážou kumulovat velké množství těžkých kovů navázáním těžkého kovu na buněčnou stěnu, nebo pomalejším procesem – transportem těžkého kovu přes buněčnou membránu (Makovníková a kol., 2006). Mobilita kovů v půdě klesá v pořadí $Cd > Ni > Zn > Cu > Pb$ (Hornburg a Brummer, 1993). Těžké kovy jsou pevněji vázány v těžkých neutrálních i alkalických půdách, v lehkých půdách jsou naopak zdrojem snadno dostupných kontaminantů (Wenzel a kol., 1999). Tlustoš (2007) uvádí, že při změně hodnoty pH kontaminované půdy z 5,7 na 7,3 poklesl podíl mobilního zinku v půdě o 70 %, kadmia o 50 % a olova o 20 %.



Obr. 5 Mobilita rizikových prvků v závislosti na pH (Kabata Pendias a Pendias, 2001).

Příjem těžkých kovů rostlinou není lineární a je závislý na celkovém obsahu kovu v půdě a na jeho dostupnosti (Schwartz a kol., 2001). Některé těžké kovy (Cu, Fe, Mn, Mo a Zn) jsou pro rostliny nezbytné, při překročení optimální koncentrace se ale stávají toxickými. Rostlina proto představuje mezičlánek v potravním řetězci. Příjem těžkých

kovů kořeny rostlin je závislý na stavbě kořene a probíhá pasivně nebo aktivně (metabolicky) (Salisbury a Ross, 1992).

Rozdělení těžkých kovů dle mobility a transferu do rostlin:

- **Be, As, Cr, V**, prvky s nízkou mobilitou a nízkým přestupem do rostlin
- **Mn, Cd, Co, Zn, Ni**, prvky s vysokou mobilitou a s vysokým přestupem do rostlin
- **Pb, Cu**, prvky s vysokou mobilitou při změně půdních podmínek, např. okyselením (Němeček a kol., 1995).

Tab. 1 Nejdůležitější transferové cesty některých prvků (Beneš, 1994).

Prvek	Nejčastější transfer (přenos)
Cd, Tl	Půda – rostlina – člověk (mobilní formou)
As, Be, Pb	Půda – voda – člověk (mobilní formou)
As, Pb	Půda – člověk (mobilizovatelnou formou)
Cu	Půda – rostlina – zvíře (mobilní formou)
Cr, Cu, Ni, Zn	Půda – rostlinné porosty (mobilní formou)
Ag, Cr, Cu, Hg, V	Půda – mikroorganizmy (mobilní formou)

Tab. 2 Relativní mobilita těžkých kovů (Bradl, 2005).

Relativní mobilita	Podmínky			
	oxidační	Kyselé	zásadité	redukční
Velmi vysoká			Se	
Vysoká	Se	Se, Hg		
Střední	Hg, As, Cd	As, Cd	As, Cd	Tl
Nízká	Pb, As, Sb, Tl	Pb, Bi, Sb, Tl	Pb, Bi, Sb, Tl, In	
Velmi nízká	Te	Te	Te, Hg	Te, Se, Hg, As, Cd, Pb, Bi, Tl

6 MUNICE

Již samotné slovo munice vzbuzuje představu něčeho zničujícího – katastrofického, majícího destrukční vliv na přírodu, člověka a na vše, co byl dosud člověk schopen vytvořit (Klusák, 2008).

Munice je základní složkou výzbroje a její vlastnosti jsou jedním z rozhodujících faktorů ovlivňující výsledek boje. Bojová efektivnost výzbroje je základním ukazatelem její použitelnosti v ozbrojeném zápase a je dána úrovní naplnění základních takticko-technických požadavků kladených na munici (Beer a kol., 2005). Munice musí splňovat požadavky, které dělíme do tří základních skupin:

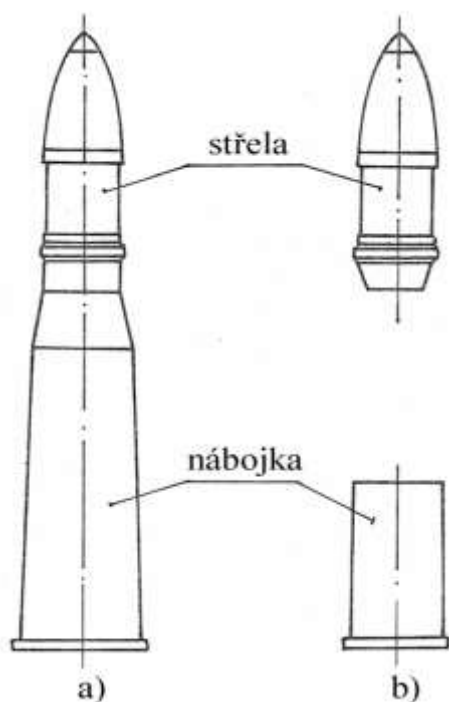
- požadavky na bezpečnost munice,
- požadavky takticko-technické (technické),
- požadavky výrobně-ekonomické a exploatační (Grexa a kol., 1991).

Široké spektrum munice je možné rozdělit podle několika kritérií. Z hlediska způsobu dopravy na cíl a zajištění funkce v cíli se munice dělí do dvou skupin – na střelivo a ostatní munici (Komenda a kol., 2010). Podle ničivého účinku se munice základního určení dělí na munici konvenční a munici, která patří do kategorie systému hromadného ničení. Skupina konvenční munice je tvořena municí tříštivou (ničivým prvkem jsou střepiny), trhovou (rázová vlna), průbojnou (průbojný element, obvykle kovové jádro), kumulativní (kumulativní paprsek nebo tlouk) a zápalnou (hořící zápalná látka). K systémům hromadného ničení se řadí munice jaderná (ničivé faktory jaderného výbuchu – pronikavá radiace, tepelný, tlakový, elektromagnetický impuls), chemická (otravné látky) a biologická (kultury bakterií a virů) (Beer a kol., 2005).

6.1 Konstrukční schéma náboje

Základní jednotkou munice je náboj, který je tvořen souhrnem všech prvků, nezbytných k provedení výstřelu a k zabezpečení požadovaného účinku v cíli. Klasická vojenská munice se skládá z tenkostěnného pláště, ocelového jádra a olovené košilky. Jádro zvyšuje průbojný účinek střely na pevných překážkách. Aby bylo umožněno zaříznutí střely do drážkového vývrtnu hlavně při výstřelu, je mezi jádrem a pláštěm střely umístěna košilka, která je vyrobena z měkkého olova. Některé pistolové střely nemají ocelové jádro (v plášti je pouze homogenní olovená výplň). Výhodou olova jako konstrukčního materiálu malorážových střel je poměrně vysoká hustota, umožňující dosáh-

nout velkého průřezového zatížení střely. Náboj je tvořen dvěma základními částmi – střelou a nábojkou, které jsou z výroby uspořádány buď v jednom společném muničním celku, nebo ve dvou samostatných celcích a takto jsou i uloženy v obalu (truhlík, paleta, kontejner). Válcovitý tenkostěnný obal nábojnice je vyroben z mosazi, oceli nebo duralu, lakovaný nebo povrchově upravený fosfátováním, lakováním nebo plátováním tombakem (druh mosazi, slitiny mědi a zinku s obsahem mědi min. 80 %). Tombak téměř nekoroduje a zaručuje dobré kluzné vlastnosti střely při průchodu vývrtem. U cvičného střeliva jsou používány i nábojnice skládané s kovovým dnem a pláštěm z plastu. Součástí náboje je nábojka, která je zdrojem energie výstřelu a slouží k vystřelení (vymetení) střely z hlavně. Základní částí nábojky je výmetná prachová náplň a kromě základní funkce, umožnění vystřelení střely z hlavně nebo vymetení střely z raketnice protitankové zbraně, může nábojka plnit další doplňkové funkce vedoucí ke snížení opotřebení hlavně, omezení demaskujících projevů výstřelů (plamen), atd. (Komenda a kol., 2010).



Obr. 6 Uspořádání jednotného a děleného náboje (Beer a kol., 2005).

6.2 Ekologické požadavky na munici

Přestože munice je určena především k ničení, musí splňovat i určitá ekologická kritéria, a to jak v etapě výroby, provozních etapách včetně bojového použití, tak i v etapě likvidace. A tak i ochrana životního prostředí se více dostává do popředí zájmu

i v oblasti vojenské činnosti. Při bojovém použití munice jsou sice požadavky na ochranu životního prostředí druhořadé, vystupují však do popředí v okamžiku ukončení válečného konfliktu (Komenda a kol., 2010).

Z hlediska použití munice v rámci výcviku i bojové činnosti patří k ekologickým problémům zejména kontaminace prostředí:

- Uvolňováním toxických plynných a tuhých zplodin při výbušné přeměně speciálních náplní (např. pyrotechnické slože s barvicími látkami pro dosažení speciálních efektů)
- Uvolňováním radioaktivního materiálu při použití konvenční (zejména ochuzeného uranu) i nekonvenční munice
- Emisí olova nebo těžkých kovů při střelbě z malorážových ručních zbraní (Beer a kol., 2005).

Jako hořlavina může být v pyrotechnické složi použita každá látka, která je schopna oxidace kyslíkem, uvolněným rozkladem okysličovadla. Hořlaviny, používané pro přípravu pyrotechnických složí, můžeme rozdělit na anorganické a organické:

- Prvky – kovy: Mg, Al, slitiny Mg-Al, Si a jeho slitiny, Zr, Sb, B, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cu.
 - Prvky – nekovy: P, S, Te, C (jako dřevné uhlí a saze),
 - Sloučeniny - siričky: sirič antimonitý a antimoničný, sirič arzenitý,
 - Alifatické a aromatické uhlovodíky a jejich směsi např. benzín, petrolej, nafta, benzen, naftalen, vazelína
 - Sacharidy: např. mléčný a řepný cukr, škrob, celulóza (dřevná moučka, papír).
- Z uvedených anorganických hořlavin se převážná většina používá ve zpozdřovacích složích. Pro osvětlovací, zábleskové a signální slože se v praxi používá hlavně Mg, Al a jejich slitiny. Organické hořlaviny se používají pro slože zápalné a dýmové (Beer a kol., 2005).

Lepší vnímání závazků k životnímu prostředí se projevuje i u roznětných složí, které nejvíce obsahují možné kontaminanty životního prostředí. Od 1. generace složí, jejichž receptury jsou na bázi třaskavé rtuti (fulminát rtuťnatý), používaných od roku 1815 (nedostatky: vedle toxicity zplodin i erozivní a korozivní účinky na vývrt hlavně

a mosazné nábojnice), se přes 2. generaci užívány od roku 1928, kdy slože jsou nekorozivní (trinitroresorcinát olovnatý - TNRO) po třaskaviny 3. generace, tzv. ekologické netoxické slože, od 70-tých let 20. stol, v jejichž složení se promítly snahy o potlačení toxicity zplodin hoření slože. V jejich receptuře je použita stejná třaskavina – dinitrodiazofenol, doplněný tetrazenem (Beer a kol., 2005).

6.3 Těžké kovy v munici

Jako každý výrobek, tak i munice a její součásti se ve své konstrukci nevyhnou použití látek – materiálů, které patří do skupiny látek toxických – škodlivých, i když někdy ne s okamžitým účinkem, ale až při dlouhodobém působení. Nejškodlivější součástí munice jsou výbušniny, ať už jako hnací náplně, nebo, a to především, jako účinné – ničivé náplně. I v původním stavu obsahují některé škodlivé látky a při výstřelu na střelišti působí složky spalných produktů a hluk. V cíli pak především probíhající, drtící účinek střely, ničivý účinek výbušniny – detonační vlnou a střepinami z muničních dílů (Plíhal, 2010).

V konstrukci munice: Pb, ochuzený uran, Cr, Fe, Cu, Ni, Sb, plasty a rozpouštědla

Ve výbušninách: kapalné nitroestery, dinitrotolueny, dibutylftalát, těžké kovy (Pb, Co), stopové prvky Ba, Sr, dietyléter (Plíhal, 2010).

Olovo se používá jako olovené jádro, olovený kužel (vločka) u malorážového střeliva pro zvýšení průbojného účinku střely na pevných překážkách (vysoká hustota) a olovená košilka pro snazší zařiznutí pláště střely do drážkovaného vývrtu hlavně při výstřelu. Olovo je vysoce toxické, je škodlivé jak při výstřelu (výpary), tak v cíli jako pevný odpad.

Chrom se používá jako legující prvek do ušlechtilých ocelí pro průbojná jádra protipancéřových střel, spolu s olovem jako nežádoucím prvkem. V malém množství 0,15 % Cr s As 0,05 % a P do 0,04 % a S do 0,01 % je obsažen v elektrolytické mědi pro vodící obroučky střel.

Měď je spolu s olovem nejpoužívanějším kovem při výrobě střeliva. Při výrobě se uplatňuje především v mosazi, slitiny mědi a zinku, používané k výrobě nábojnic, kalíšků i kovadlinek zápalek i tombakových plášťů střel, popř. nábojnic. Tombak je mosaz s obsahem max. 20 % Zn, u střeliva se používá obvykle max. 10 % Zn.

Hliník se uplatňuje zejména ve formě slitin – dural (slitina Al + Cu + Mg). Ve výrobě střeliva se uplatňuje omezeně (nábojnice, balistické kukly, pláště, vodící pouzdra podkaliberních střel).

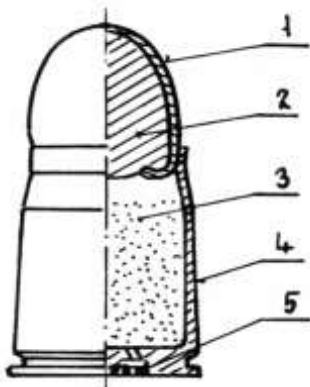
Nikl se uplatňuje jako povrchová ochrana plášťů střel i nábojnic. Velmi tenká niklová vrstvička (20 µm) se nanáší na povrch kovů elektrolyticky.

Antimon se používá jako legura olova pro zvýšení jeho tvrdosti. (Plíhal, 2010).

Z hlediska použití munice v bojové činnosti a při výcviku patří k ekologickým problémům zejména kontaminace životního prostředí emisemi

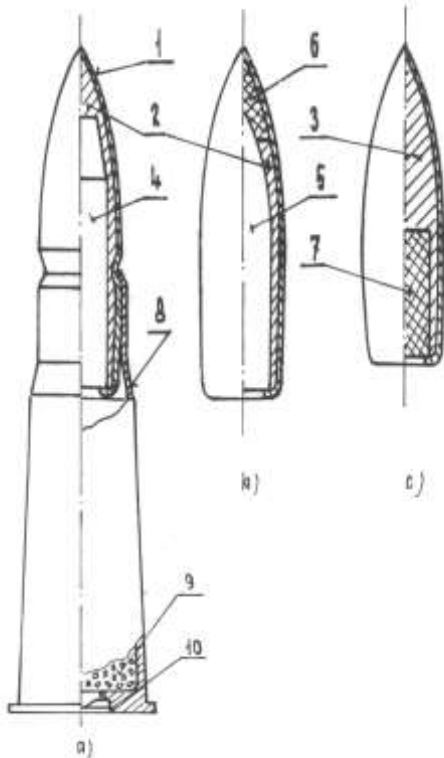
- Toxických plyných a tuhých zplodin při výbušné přeměně speciálních náplní (např. pyrotechnické slože s barvicími látkami s obsahem těžkých kovů pro dosažení speciálních efektů)
- Radioaktivního materiálu (zejména ochuzeného uranu) při použití konvenční i nekonvenční munice)
- Olova nebo jiných těžkých kovů při střelbě z malorážových ručních zbraní

(Komenda a kol., 2010).



Obr. 7 Malorážový náboj s pistolovou střelou (Beer a kol., 2005).

1-plášť, 2-olověné jádro, 3-výmetná prachová náplň, 4-lahvovitá nábojnice s drážkou, 5-zápalka



Obr. 8 Malorážový náboj s puškovou střelou (Beer a kol., 2005).
a) s ocelovým jádrem, b) průbojně-zápalnou, c) svítící

1-plášť, 2-olověná vložka (košilka), 3-olověné jádro, 4-ocelové jádro, 5-ocelové průbojné jádro, 6-zápalná slož, 7-svítící slož, 8-nábojnice s okrajem, 9-výmetná prachová náplň, 10-zápalka

7 LEGISLATIVA

V České republice prostřednictvím Ministerstva zemědělství je věnována značná pozornost kritériím, které jsou významnými kontaminanty půdy, tedy i těžkým kovům. Z legislativních požadavků se jedná především o ochranu zemědělské půdy, zákon č. 334/1992 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu, v platném znění a jeho prováděcí vyhlášky, které více kontrolují možné vnikání kontaminantů do půdy. Takovými vyhláškami jsou např.:

vyhláška č. **13/1994** Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu

vyhláška č. **257/2009** Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě

vyhláška č. **153/2016** Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy
vyhláška č. **437/2016** Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě

Pro ochranu a bezpečnost půdního fondu byl roku 1951 zřízen Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, jehož jedno z oddělení, Oddělení půdy a lesnictví, se zabývá monitorem půd, monitorem vstupů do půd a registrem kontaminovaných ploch. Výstupem tohoto oddělení je veřejný registr půd České republiky.

Obsah těžkých kovů v půdách je tedy jedním z důležitých parametrů hodnocení kvality půd. V současné době je obsah těžkých kovů v půdách kontrolován stanovením tzv. nejvyšších přípustných koncentrací prvků (NPK). Za tímto účelem jsou stanovovány i hraniční hodnoty prvků v různých surovinách aplikovaných do půdy (kaly, komposty, závlahové vody apod.). Tato kritéria obecně představují koncentrace prvků, při nichž dochází k určitým poruchám půdních funkcí, nebo k nadměrnému příjmu toxických prvků rostlinami a posléze začlenění toxických kovů do potravního řetězce (Beneš, 1993). V České republice jsou limitní koncentrace pro kontaminanty v půdách uzákoněny v prováděcí vyhlášce č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy.

7.1 Vyhláška MŽP ČR 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy

Tato vyhláška stanovuje preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků a rizikových látek v zemědělské půdě, dále stanovuje indikační hodnoty rizikových prvků a rizikových látek v zemědělské půdě pro zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiva, pro ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy a pro ohrožení zdraví lidí a zvířat. Stanovuje postupy a analýzy zjišťování rizikových prvků a rizikových látek v zemědělské půdě, postupy odběru vzorků určených ke zjišťování obsahů rizikových prvků a rizikových látek v zemědělské půdě.

Tab. 3 Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny), vyhláška MŽP ČR 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy.

Kategorie půd	Preventivní hodnoty										
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Těžké půdy	20	2.0	0.5	30	90	60	0,3	50	60	130	120
Lehké půdy	15	1.5	0,4	20	55	45	0,3	45	55	120	105

Poznámka: Běžné půdy: písčito-hlinité, hlinité, jílovitohlinité a jílovité půdy, které zaujmají převážnou část zemědělsky využívaných půd. Jedná se o půdy s normální variabilitou prvků, s normálním půdním vývojem v různých geomorfologických podmínkách včetně půd na karbonátových horninách.

Lehké půdy: půdy vzniklé na velmi lehkých a chudých matečních horninách jako jsou písky a štěrkopísky. Při vymezení těchto půd se vychází ze zastoupení jemných částic (do 0,01 mm), které tvoří maximálně 20 %. Tyto půdy se vyznačují velmi nízkou absorpční kapacitou.

Tab. 4 Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny), vyhláška MŽP ČR 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy.

Rizikový prvek	Půdní druh	pH /CaCl ₂	Indikační hodnota	
			extrakce lučavkou královskou	extrakce NH ₄ NO ₃
As	-	-	40,0	1,0
Cd	Těžké půdy	$\leq 6,5$	1,5	-
	Lehké půdy			
Ni	-	$\leq 6,5$	150	-
	-	$> 6,5$	200	-
	-	-	-	1,0
Pb	-	-	300	1,5
Hg	-	-	1,5	-

Poznámka: Za překročení indikační hodnoty obsahu rizikového prvku v zemědělské půdě se považuje překročení obou ze stanovení - pokud jsou pro ně indikační hodnoty stanoveny, tj. a) extrakce lučavkou královskou, b) extrakce NH₄NO₃, přičemž pro vyhodnocení je nutno chemické analýzy obsahu prvku provést nejprve lučavkou královskou a při překročení indikační hodnoty pak NH₄NO₃.

Tab. 5 Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny), vyhláška MŽP ČR 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy.

Rizikový prvek	pH /CaCl ₂	Indikační hodnota	
		extrakce lučavkou královskou	extrakce NH ₄ NO ₃
Zn	-	400	-
	-	-	20
Ni	≤ 6,5	150	-
	> 6,5	200	-
	-	-	1,0
Cu	< 5,0	150	-
	5,0-6,5	200	-
	> 6,5	300	-
	-	-	1,0

Tab. 6 Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny), vyhláška MŽP ČR 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy.

Rizikový prvek	Indikační hodnota (extrakce lučavkou královskou)
As	40
Cd	20
Pb	400
Hg	20

7.2 Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění – 2013

Pro posouzení úrovně znečištění zemin na potenciálně antropogenně znečištěných lokalitách slouží Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění – 2013. Je určen k posuzování úrovně znečištění zemin, podzemní vody a půdního vzduchu na antropogenně znečištěných lokalitách a pro ostatní plochy, které nejsou využívány jako zemědělské půdy. Hodnoty uvedené v metodickém pokynu vycházejí z hodnot americké agentury ochrany životního prostředí – USEPA.

Tab. 7 Přehled vybraných hodnot indikátorů znečištění v jednotlivých složkách horninového prostředí pro kontaminanty obvyklé v České republice z Metodického pokynu MŽP Indikátory znečištění.

Kovy	Průmyslové využívané území	Ostatní plochy
	mg.kg ⁻¹ sušiny	
Olovo	800	400
Rtuť	43	10
Kadmium	800	70
Arsen	2,4	0,61
Měď	41 000	3 100
Nikl	20 000	1 500
Kobalt	300	23
Chrom (Cr⁶⁺)	5,6	0,29
Mangan	23 000	1 800
Antimon	410	31

8 METODIKA

Pro dosažení zadaného úkolu diplomové práce bylo odebráno a zpracováno celkem 22 vzorků zemin (tab. 8). Vzorky půd byly laboratorně zpracovány a zanalyzovány pomocí rentgenofluorescenčního analyzátoru (RFA). Výsledné hodnoty byly zhodnoceny z pohledu úrovně antropogenní kontaminace území a z pohledu přirozeného výskytu

olova, jež bylo na tomto území v minulosti těženo. Mezi další zájmové toxické prvky, které byly hodnoceny, patří rtuť, arsen, měď a kadmium, jejichž koncentrace ve vzorcích zemin jsou uvedeny v tabulkách.

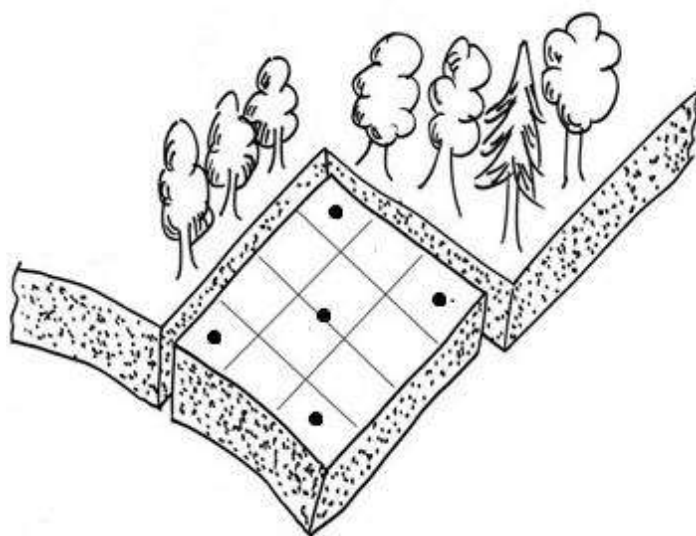
Tab. 8 Vzorky půd odebrané z lokality Oderských vrchů.

Číslo vzorku	Lokalita	Druh terénu
Bar 1.	Barnov – Olověnský vrch I	vrchol kopce, lesní hrabanka
Bar 2.	Barnov – Olověnský vrch II.	vrchol kopce, lesní hrabanka
Bar 3.	Barnov – Olověnský vrch III.	louka pod Olověnským vrchem
Bar 4.	Barnov – vodní nádrž	zemina u vodní nádrže
Bar 5.	Barnov	kamenitá půda
Bar 6.	Starý Barnov	lesní hrabanka
Bar 7.	Smilov	travnatá plocha
Bar 8.	Smilov	travnatá plocha
Bar 9.	Smilov	travnatá plocha
Bar 10.	Smilov	travnatá plocha
Bar 11.	Přáslavice	travnatá plocha
Bar 12.	Smilov	travnatá plocha
Bar 13.	Zámeček Bores	lesní hrabanka
Bar 14.	Les	travnatá plocha
Bar 15.	Smilov	travnatá plocha
Bar 16.	Přáslavice	travnatá plocha
Bar 17.	Louka	travnatá plocha
Bar18.	Daskabáty	travnatá plocha

	Bar 19.	Daskabáty	travnatá plocha
	Bar 20.	Daskabáty	louka
	Bar 21.	Daskabáty	travnatá plocha
	Bar 22.	Daskabáty	travnatá plocha

8.1 Terénní práce

Vzorky zemin byly odebrány v lokalitě Oderských vrchů ručním nářadím a pro jejich odběr byla zvolena metoda schématického vzorkování, která je založena na odebrání 5 vzorků půdy ve čtverci o rozměru cca 50 m x 50 m (obr. 16). Tato metoda vzorkování slouží pro snížení nežádoucího znečištění (např. kompostem, skládkou nebo ohništěm). Jednotlivé odběry z daného čtverce byly uloženy do PE sáčků a označeny jako jeden reprezentativní vzorek. Pro identifikaci vzorek obsahoval pořadové číslo, datum a čas odběru, GPS polohu odečtenou z GPS přístroje a charakter oblasti, ze které byl odebrán.



Obr. 9 Možný typ vzorkování zemin (Ústav inženýrství a ochrany životního prostředí 2010, upraveno).

8.2 Laboratorní zpracování vzorků

V laboratoři Ústavu zemědělské, potravinářské a environmentální techniky, Agronomické fakulty Mendelovy univerzity v Brně byly vzorky zemin vysušeny při labo-

ratorní teplotě 22 °C a dosušeny v sušárně při 45 °C. Poté namlety pomocí laboratorního kulového mlýnku a zhomogenizovány na jemnou frakci síta o průměru ok 2 mm. Z takto připravené matrice bylo naváženo 50 g zeminy do označených plastových vzorkovnic o objemu 50 ml pro další analytické hodnocení.

Část naváženého množství zeminy bylo použito pro stanovení pH a oxidačně-redukčního potenciálu, podle metody ISO 10390, které byly stanoveny v laboratoři Ústavu zemědělské, potravinářské a environmentální techniky, Agronomické fakulty Mendelovy univerzity v Brně. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v tabulce 11.

8.2.1 Rentgenofluorescenční analýza (RFA)

Pro stanovení jednotlivých prvků (toxických kovů) v odebraných vzorcích půdy byla použita nedestruktivní spektroskopická metoda rentgenfluorescenční analýzy – RFA. Principem této metody je emitování rentgenova záření na chemické prvky a excitování elektronů jejich atomů do vyšších energetických hladin (např. Geršl a Knésl, 2009).

Počátky této analytické metody se datují k začátku 20. století a první komerčně využitelný prototyp takového spektrometru byl vyroben v padesátých letech. Zdrojem primárního záření je rentgenka. Působením rentgenového záření (elektromagnetické záření o vlnových délkách $10^{-2} - 10$ nm) na chemické prvky jsou elektrony jejich atomů excitovány do vyšších orbitů (energetických hladin) nebo uvolňovány z elektronového obalu. Uvolněné místo je obsazeno elektronem z vyšší na nižší energetickou hladinu. Přechod elektronu z vyšší do nižší energetické hladiny je doprovázeno emisí fluorescenčního záření. Zdrojem záření je rentgenová výbojka, jejíž záření musí mít dostatečnou energii pro excitaci elektronů do vyšších orbitalů. Pro stanovení množství jednotlivých prvků je použita intenzita jejich spektrálních linií (Fišera a kol., 2003). Záznam výsledků zobrazuje měřený prvek, koncentraci a chybu měření. LOD (detekční limit) je definován jako trojnásobek statistické chyby vypočítané z měřeného spektra prvku. Použití rentgenové fluorescenční spektrometrie je velmi široké a zasahuje nejen do oblastí analytické chemie a toxikologie, ale i geochemie a metalurgie. RTG fluorescencí je možné detekovat velkou část prvků periodické tabulky prvků. Za atmosférického tlaku je možná detekce prvků od hliníku po uran (Geršl a Knésl, 2009).

Pro vlastní RFA analýzu bylo malé množství jednotlivých vzorků zemin přeneseno laboratorní lžičkou do plastových kyvet, zakryty plastovou fólií a kyvety vloženy

do přístroje DELTA PROFESSIONAL (obr. 10) k samotné detekci. Před vlastním měřením, byl přístroj kalibrován standardem dodaným výrobcem. K měření byl použitý Test Geochem-Vanad, jehož doba měření trvala 280 sekund. Po ukončení testu byly výsledky nahrány do interní paměti přístroje a zpracovány v programu Microsoft Excel 2007.



Obr. 10 Přenosný rentgenfluorescenční analyzátor série DELTA (foto Olympus, 2017).



Obr. 11 Laboratorní měření vzorků půd pomocí RFA analyzátoru (foto autor).

9 VÝSLEDKY

Experimentální část diplomové práce se zakládá na hodnocení hodnot rentgenofluorescenční analýzy, pH a oxidačně-redukčního indexu 22 vzorků zemin odebraných ze studované oblasti Oderských vrchů. Vzorky půd byly odebrány z míst, které reprezentují přirozené pozadí území, ale také z míst, které mohou vykazovat antropogenní zatížení dané lokality. Třetí typ vzorků byl odebrán z území, které by mohly zohledňovat těžbu olověných rud, které jsou v této oblasti historicky doloženy. Toxické kovy, které reprezentují toxické působení na složky ŽP, byly vybrány olovo, arsen, rtuť a kadmium.

Každý vzorek půdy byl 2x analyzován pomocí RFA analyzátoru. Z lokalit, které reprezentují antropogenní zatížení studovaného území, bylo odebráno 15 vzorků zemin, z pravděpodobných lokalit těžby olověných rud byly odebrány 4 vzorky (vzorek Bar 1, Bar 2, Bar 3 a Bar 6). Přirozené pozadí území charakterizuje vzorek číslo Bar 4, Bar 5 a Bar 13. U výsledných hodnot byl stanoven a graficky znázorněn index průmyslové zátěže a index geoakumulace, které hodnotí míru zátěže kontaminace studovaného území Oderských vrchů.

9.1 Výsledné hodnoty rentgenofluorescenční analýzy (RFA)

Pro získání datových souborů obsahů těžkých kovů z odebraných zemin byly jednotlivé vzorky podrobeny rentgenofluorescenční analýze (viz. kapitola 8.2.1)

Tab. 9 Výsledné hodnoty rentgenofluorescenční analýzy RFA pro olovo a kadmium.

Vzorek	Měření	koncentrace prvků v sušině, suché půdě (mg.kg ⁻¹)					
		Pb	Pb ^{+/-}	Průměr hodnot Pb	Cd	Cd ^{+/-}	Průměr Hodnot Cd
Bar 1.	1.	143,47	1,46	143,49	15,61	2,9	15,95
	2.	143,51	1,5		14,96	2,91	
Bar 2 .	1.	42,0	0,98	42,58	11,45	3,02	10,48
	2.	43,15	0,98		9,5	2,99	

Bar 3.	1.	72,6	1,16	73,22	18,67	2,91	20,48
	2.	73,83	1,18		22,28	2,94	
Bar 4.	1.	97,62	1,34	96,73	15,68	3,19	13,31
	2.	95,83	1,33		10,94	3,18	
Bar 5.	1.	24,99	0,71	25,25	16,91	2,66	18,25
	2.	25,51	0,71		19,58	2,64	
Bar 6.	1.	65,11	1,11	66,25	15,11	3,05	13,61
	2.	67,38	1,12		12,10	3,05	
Bar 7.	1.	34,42	0,97	34,57	14,2	3,2	14,97
	2.	34,72	0,97		15,73	3,17	
Bar 8.	1.	51,61	1,02	51,95	10,65	3,12	10,65
	2.	52,28	1,03		LOD	LOD	
Bar 9.	1.	52,97	1,04	51,41	14,23	3,08	13,32
	2.	49,85	1,02		12,41	3,07	
Bar 10.	1.	17,9	1,03	18,0	13,42	3,17	15,11
	2.	18,1	1,03		16,79	3,14	
Bar 11.	1.	32,49	0,88	34,12	12,95	3,04	16,11
	2.	35,74	0,91		19,27	3,02	
Bar 12.	1.	45,93	0,99	43,72	11,29	3,05	14,71
	2.	41,51	0,97		18,13	3,09	
Bar 13.	1.	133,46	1,36	134,84	24,93	2,79	24,23
	2.	136,22	1,36		23,52	2,76	
Bar 14.	1.	32,85	0,96	32,19	LOD	LOD	9,8
	2.	31,52	0,96		9,8	3,24	
Bar 15.	1.	67,29	1,21	68,23	17,0	3,43	14,20
	2.	69,17	1,22		11,39	3,46	
Bar 16.	1.	31,2	0,91	31,97	19,1	3,17	16,96
	2.	32,74	0,92		14,81	3,18	

Bar 17.	1.	35,86	1,04	36,21	LOD	LOD	19,22
	2.	36,56	1,03		19,22	3,22	
Bar 18.	1.	55,35	1,16	55,16	16,29	3,32	13,21
	2.	54,96	1,15		10,13	3,32	
Bar 19.	1.	215,86	2,61	214,53	LOD	LOD	LOD
	2.	213,2	2,61		LOD	LOD	
Bar 20.	1.	411,69	2,33	409,34	19,89	3,03	17,17
	2.	406,98	2,3		14,45	2,95	
Bar 21.	1.	70,72	1,12	70,91	15,68	3,1	14,55
	2.	71,1	1,13		13,41	3,02	
Bar 22.	1.	47,14	0,98	46,8	18,28	3,08	16,56
	2.	46,46	0,98		14,81	3,09	

Tab. 10 Výsledné hodnoty rentgenfluorescenční analýzy RFA pro rtuť, arsen a měď.

Vzo rek	Mě- ření	Hg	Hg ^{+/-}	prů- měr hod- not Hg	As	As ^{+/-}	průměr hodnot As	Cu	Cu ^{+/-}	průměr hodnot Cu
Bar 1.	1.	LOD	LOD	LOD	30,56	1,12	32,92	179,13	2,68	183,17
	2.	LOD	LOD		35,27	1,16		187,52	2,79	
Bar 2.	1.	LOD	LOD	LOD	24,65	0,78	24,5	177,42	2,74	175,89
	2.	LOD	LOD		24,35	0,79		174,35	2,72	
Bar 3.	1.	LOD	LOD	LOD	20,85	0,89	21,65	181,3	2,76	186,23
	2.	LOD	LOD		22,45	0,91		191,16	2,85	
Bar 4.	1.	LOD	LOD	LOD	23,78	1,02	24,01	194,55	2,92	194,79
	2.	LOD	LOD		24,24	1,02		195,06	2,92	
Bar 5.	1.	LOD	LOD	LOD	10,15	0,55	10,41	121,31	2,11	123,39
	2.	LOD	LOD		10,66	0,55		125,46	2,13	
Bar 6.	1.	LOD	LOD	LOD	26,66	0,88	24,63	174,47	2,7	175,59
	2.	LOD	LOD		22,6	0,88		176,7	2,71	
Bar 7.	1.	LOD	LOD	LOD	22,0	0,76	21,77	193,59	2,87	192,44
	2.	LOD	LOD		21,53	0,76		191,28	2,88	
Bar 8.	1.	LOD	LOD	LOD	19,35	0,79	19,61	169,41	2,66	172,6
	2.	LOD	LOD		19,86	0,8		175,79	2,72	
Bar 9.	1.	LOD	LOD	LOD	22,23	0,81	22,21	184,2	2,75	171,32
	2.	LOD	LOD		22,18	0,8		158,44	2,62	
Bar 10.	1.	LOD	LOD	LOD	23,29	0,81	22,98	166,46	2,71	164,91
	2.	LOD	LOD		22,66	0,81		163,36	2,69	
Bar 11.	1.	LOD	LOD	LOD	16,22	0,68	15,57	150,02	2,53	150,11
	2.	LOD	LOD		14,92	0,69		150,19	2,53	
Bar	1.	LOD	LOD	LOD	22,84	0,78	23,78	152,0	2,56	

12.	2.	LOD	LOD		24,71	0,78		154,74	2,6	153,37
Bar 13.	1.	LOD	LOD	LOD	43,63	1,9	44,46	126,91	2,31	127,39
	2.	LOD	LOD		45,28	1,1		127,86	2,3	
Bar 14.	1.	LOD	LOD	LOD	22,61	0,76	22,27	166,69	2,75	167,36
	2.	LOD	LOD		21,93	0,75		168,02	2,77	
Bar 15.	1.	LOD	LOD	LOD	21,39	0,93	21,35	190,32	3,01	186,49
	2.	LOD	LOD		21,3	0,93		182,66	2,97	
Bar 16.	1.	LOD	LOD	LOD	17,83	0,71	17,16	153,23	2,61	152,96
	2.	LOD	LOD		16,48	0,7		152,69	2,61	
Bar 17.	1.	LOD	LOD	LOD	26,1	0,82	25,17	187,03	2,98	184,87
	2.	LOD	LOD		24,23	0,81		182,71	2,93	
Bar 18.	1.	LOD	LOD	LOD	25,63	0,89	25,34	282,96	3,38	278,32
	2.	LOD	LOD		25,04	0,89		273,67	3,33	
Bar 19.	1.	6,13	1,35	6,55	31,07	1,75	32,99	1621,4	8,67	1768,2
	2.	6,97	1,37		34,9	1,76		1914,9	9,48	
Bar 20.	1.	LOD	LOD	LOD	19,43	1,67	17,91	568,02	4,15	578,17
	2.	LOD	LOD		16,38	1,64		588,31	4,18	
Bar 21.	1.	LOD	LOD	LOD	16,39	0,85	17,26	233,51	2,97	230
	2.	LOD	LOD		18,13	0,86		226,49	2,93	
Bar 22.	1.	LOD	LOD	LOD	19,56	0,77	19,66	155,4	2,59	158,97
	2.	LOD	LOD		19,75	0,77		162,53	2,63	

9.2 Výsledné hodnoty pH a oxidačně-redoxního indexu ve vzorcích zemín

Tab. 11 Hodnoty půdní reakce pH a Eh ze vzorků zemín z lokalita Oderských vrchů.

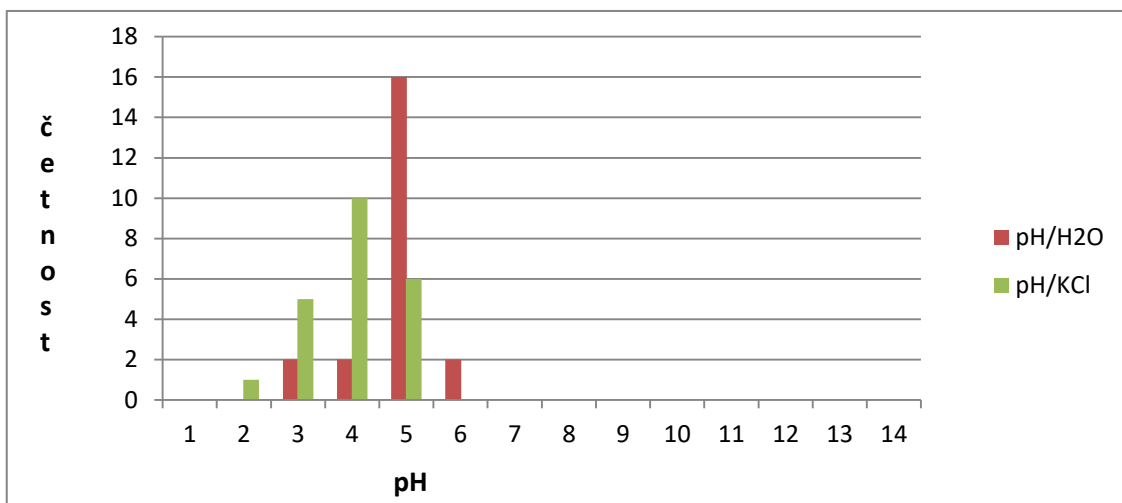
Vzor ek	Lokalita	pH/H ₂ O	reakce	Eh (mV)	pH/ KCl	reakce	Eh (mV)
Bar1	přírozené pozadí + těžba olova	3,97	silně kyselá	257,0	3,25	silně kyselá	213,3
Bar2	přírozené pozadí + těžba olova	4,0	silně kyselá	274,6	3,10	silně kyselá	226,7
Bar3	přírozené pozadí + těžba olova	4,60	kyselá	227,9	4,52	silně kyselá	145,8
Bar4	antropogenní zatížení území	5,36	kyselá	195,0	4,81	silně kyselá	123,1
Bar5	antropogenní zatížení území	5,50	kyselá	172,1	5,39	kyselá	95,3
Bar6	přírozené pozadí + těžba olova	5,41	kyselá	210,4	5,16	Kyselá	149,7
Bar7	antropogenní zatížení území	5,37	kyselá	218,9	4,89	silně kyselá	131,7
Bar8	antropogenní zatížení území	5,44	kyselá	191,0	4,82	silně kyselá	156,0
Bar9	antropogenní zatížení území	5,26	kyselá	187,7	4,75	silně kyselá	155,0
Bar10	antropogenní zatížení území	5,93	kyselá	140,1	5,07	kyselá	120,1
Bar11	antropogenní zatížení území	5,76	kyselá	179,3	4,43	silně kyselá	165,9
Bar12	antropogenní zatížení území	5,52	kyselá	192,5	3,99	silně kyselá	178,1
Bar13	přírozené pozadí	3,88	silně kyselá	250,1	2,66	silně kyselá	254,5
Bar14	antropogenní zatížení území	5,03	kyselá	210,2	3,59	silně kyselá	198,3

Bar15	antropogenní zatížení území	5,43	kyselá	159,0	4,50	silně kyselá	168,1
Bar16	antropogenní zatížení území	5,65	kyselá	144,6	4,61	silně kyselá	201,7
Bar17	antropogenní zatížení území	5,48	kyselá	192,5	3,75	silně kyselá	166,8
Bar18	antropogenní zatížení území	5,45	kyselá	149,6	4,30	silně kyselá	158,7
Bar19	antropogenní zatížení území	5,36	kyselá	155,7	4,51	silně kyselá	148,0
Bar20	antropogenní zatížení území	5,96	kyselá	95,4	5,46	kyselá	84,8
Bar21	antropogenní zatížení území	6,05	slabě kyselá	103,7	5,46	kyselá	120,8
Bar22	antropogenní zatížení území	6,07	slabě kyselá	114,0	5,59	kyselá	108,6

Z uvedených naměřených hodnot vyplývá, že u **výluhu zeminy ve vodě** převažuje kyselé prostředí od pH 5 do 6 a to v 16 případech, silně kyselé prostředí do hodnoty pH = 4 ve 4 případech a slabě kyselé prostředí nad hodnotu pH = 6 ve 2 případech.

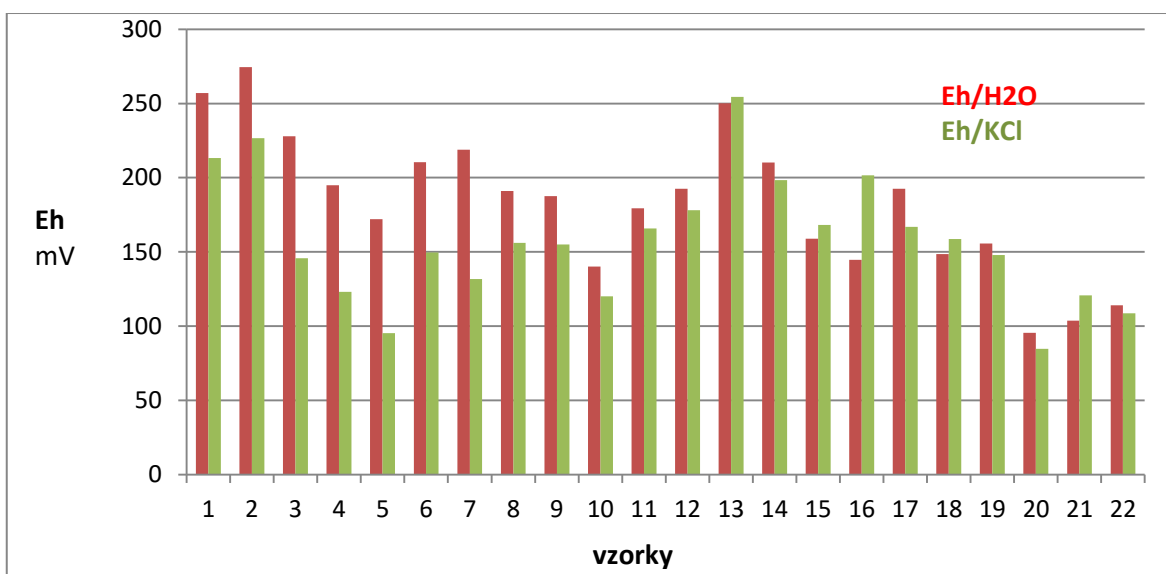
U **výluhu zeminy s roztokem KCl** převažuje silně kyselé prostředí v rozmezí pH od 2 do 4 a to v 16 případech. Kyselé prostředí v rozmezí pH od 5 do 6 bylo stanoveno v 6 případech. Slabě kyselé prostředí při pH = 6 nebylo stanoveno.

U obou měření nám hodnoty pH vzorků půd charakterizují kyselé až silně kyselé prostředí studovaného území.



Obr. 12 Grafické znázornění četností naměřených hodnot pH/H₂O a pH/KCl ve studovaných vzorcích.

U hodnocených vzorků byl experimentálně stanoven i **oxidačně-redukční potenciál**, podle kterého lze usuzovat, zda se měřené prostředí nachází v aerobní nebo anaerobní oblasti. Výsledné hodnoty znázorněné na obr. 13 vykazují hodnoty nad + 100 mV a tím vypovídají o velkém množství kyslíku v půdě, který by mohl být využitelný pro přítomné mikroorganismy k oxidaci anorganických sloučenin těžkých kovů. Prostředí s hodnotami nižšími než -100 mV (anaerobní prostředí) neobsahuje kyslík, převažují zde anaerobní pochody, bez přísunu kyslíku. Tyto záporné hodnoty však nebyly stanoveny.

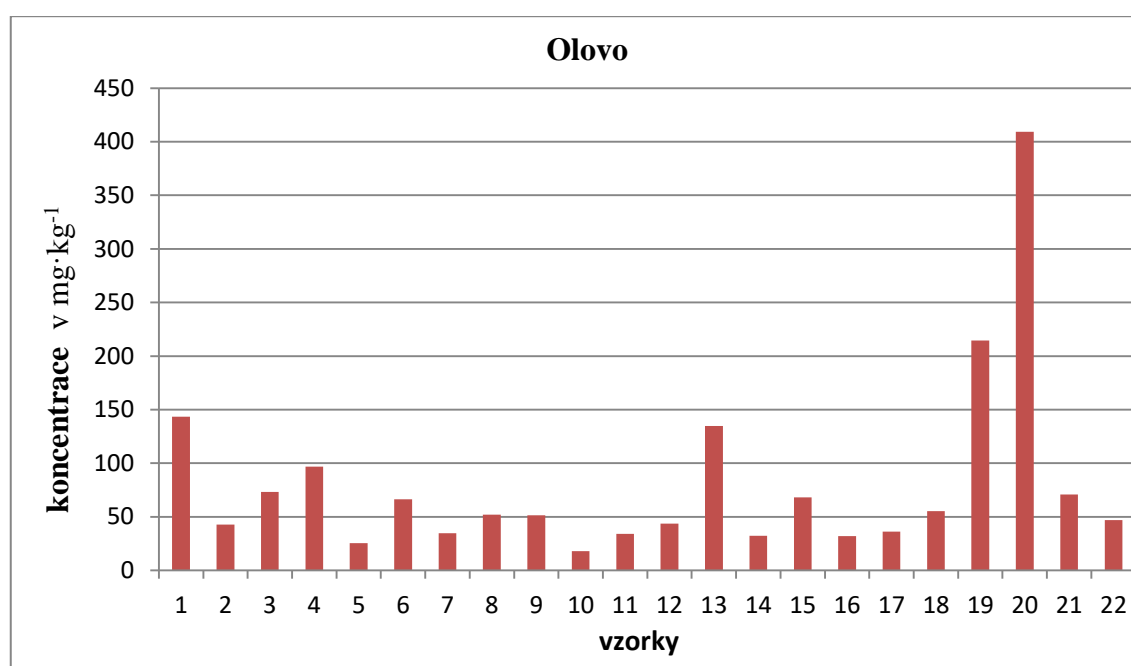


Obr. 13 Grafické znázornění hodnot oxidačně-redukčního potenciálu ve studovaných vzorcích.

9.3 Výsledné hodnoty těžkých kovů z analýzy RFA

9.3.1 Olovo

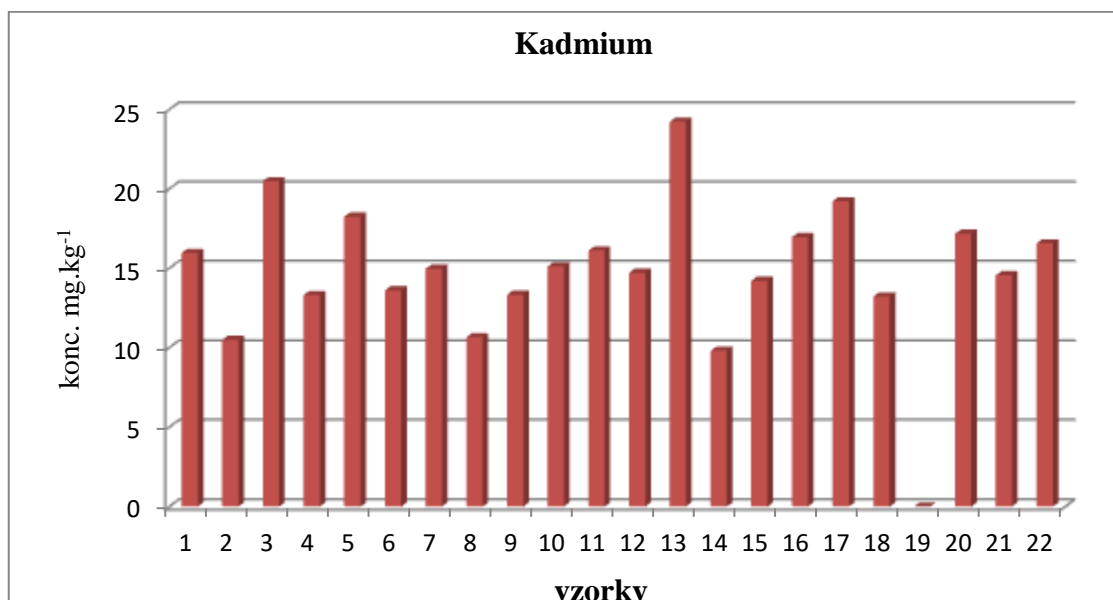
Koncentrace **olova** (obr. 14) v zeminách hodnoceného území Oderských vrchů se ve 12 případech pohybovaly v rozmezí od 30 do 50 mg·kg⁻¹. Tyto vzorky půd reprezentují všechny typy hodnocených území. U dvou vzorků Bar 6 a Bar 15 byly naměřeny koncentrace olova v rozmezí od 50 do 70 mg·kg⁻¹ a u tří vzorků Bar 3, Bar 4 a Bar 21 se koncentrace olova pohybovala od 70 do 100 mg·kg⁻¹. Nejnižších hodnot bylo naměřeno u vzorku Bar 10, reprezentující antropogenní zatížení. Vyšších hodnot koncentrací olova vykazovaly dva vzorky zemin, vzorek Bar 13 se 134 mg·kg⁻¹ a vzorek Bar 19 s 214 mg·kg⁻¹. Nejvyšší hodnoty koncentrace olova ve studovaném území vykazoval vzorek Bar 20 s hodnotou 409 mg·kg⁻¹, který také jediný překročil hodnotu udanou v Metodickém pokynu MŽP, Indikátory znečištění pro ostatní plochy stanovenou na 400 mg·kg⁻¹.



Obr. 14 Grafické znázornění naměřených hodnot olova ve vzorcích zemin ze studované oblasti.

9.3.2 Kadmium

Koncentrace **kadmia** (obr. 15) nebyla v půdách hodnoceného území ve vyšších koncentracích zjištěna. Ve valné většině vzorků, konkrétně v 19 vzorcích, se koncentrace kadmia pohybovala v rozmezí od 10 do 20 mg·kg⁻¹. Hodnoty pod 10 mg·kg⁻¹, byly stanoveny u vzorku Bar 14 a nižších hodnot, než je stanoven mez detekce RFA analyzátoru vykazoval vzorek Bar 19. Naopak nejvyšší hodnoty koncentrace kadmia ve studovaném území vykazoval vzorek Bar 13 odebraný v lesní hrabance u zámečku Bores, s hodnotou 24,2 mg·kg⁻¹, který však nepřekročil hodnotu udanou v Metodickém pokynu MŽP, Indikátory znečištění pro ostatní plochy stanovenou na 70 mg·kg⁻¹. Tento vzorek reprezentuje přirozené pozadí daného území.

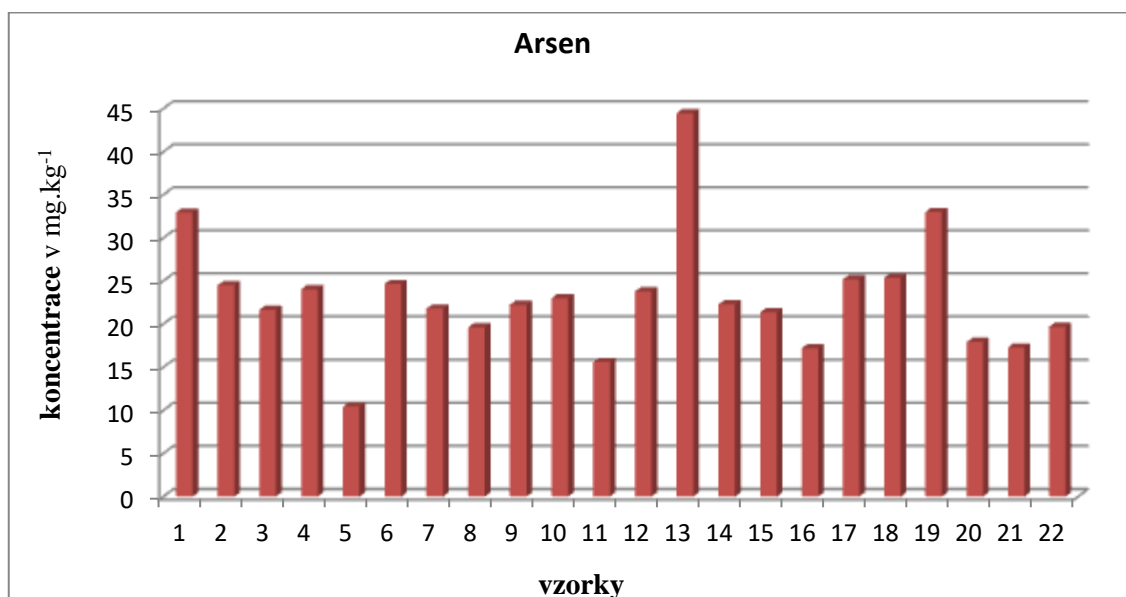


Obr. 15 Grafické znázornění naměřených hodnot kadmia ve vzorcích zemin ze studované oblasti.

9.3.3 Arzen

Koncentrace arzenu (obr. 16) v zeminách zájmové oblasti Oderských vrchů se pohybovala u 18 vzorků od 15 do 25 mg·kg⁻¹. U vzorku Bar 5 bylo zjištěno nejmenší množství koncentrace arzenu, a to 10,4 mg·kg⁻¹. Vyšších hodnot koncentrací arzenu vykazovaly vzorky zemin Bar 1 a Bar 19, u kterých byla zjištěna koncentrace arzenu 32,9 mg·kg⁻¹. Nejvyšší naměřenou koncentrací arzenu vykazoval vzorek Bar 13 s 44,46 mg·kg⁻¹. Všechny odebrané zeminy zájmové oblasti Oderských vrchů překroči-

ly hodnoty koncentrace arzenu v Metodickém pokynu MŽP Indikátory znečištění pro ostatní plochy stanovenou na $0,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vzorek Bar 13 odebraný v lesní hrabance u zámečku Bores vykazuje také nejvyšší koncentraci kadmia a olova.

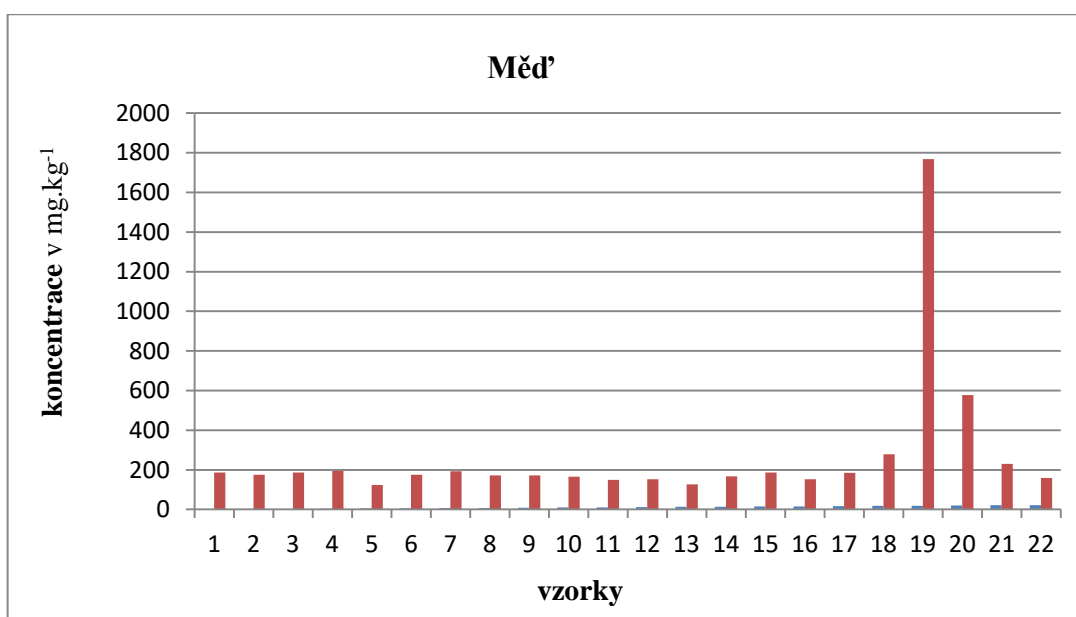


Obr. 16 Grafické znázornění naměřených hodnot arzenu ve vzorcích zemin ze studované oblasti.

V odebraných vzorcích zemin ze zájmové oblasti Oderských vrchů, až na **jeden případ**, nebyla detekována **rtuť**. Pouze u vzorku Bar 19 byla zjištěna koncentrace rtuti v množství $6,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hodnoty stanovené v Metodickém pokynu MŽP Indikátory znečištění pro ostatní plochy jsou pro koncentrace rtuti stanoveny na $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

9.3.4 Měď

Koncentrace mědi (obr. 17) v zeminách zájmové oblasti Oderských vrchů se pohybovala v 18 vzorcích od 150 do 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. U vzorku Bar 18 a Bar 21 bylo zjištěno množství 278 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 230 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ mědi. Vyšších hodnot koncentrací mědi vykazovaly vzorky zemin Bar 19 a Bar 20, u kterých byla zjištěna koncentrace mědi 1768 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 578 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ani v jednom případě však zeminy zájmové oblasti nepřekročily hodnoty koncentrace mědi stanovené v Metodickém pokynu MŽP Indikátory znečištění pro ostatní plochy na 3 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Obr. 17 Grafické znázornění naměřených hodnot mědi ve vzorcích zemin ze studované oblasti.

9.4 Stanovení koeficientu průmyslového znečištění a indexu geoakumulace

Míra kontaminace mapované oblasti těžkými kovy může být určena koeficientem průmyslové kontaminace tzv. CIP (coefficient of industrial pollution), podle kterého autoři Kříbek a kol., (2014) vyhodnotili úroveň zatížení zemin těžkými kovy v oblasti Tsameb v Namibii. Koeficient průmyslové kontaminace (CIP), který je součtem koncentrací vybraných kovů v povrchové vrstvě půdy (v ornici) na jednotlivých odběro-

vých místech dělený součtem mediánů stejných kovů v celé oblasti mapovány (Kříbek a kol., 2006)

$$\text{CIP} = \frac{\text{As/m} + \text{Cu/m} + \text{Pb/m} + \text{Zn/m}}{4}$$

Výsledné hodnoty z tabulky 12 byly vyneseny do konturové mapy zájmové oblasti pomocí programu Surfer 11.

Druhou metodou, kterou můžeme zhodnotit míra zátěže kontaminace studovaného území, spočívá v klasifikaci do jednotlivých tříd Igeo, vypočítané z indexu geoakumulace Igeo (Turekian a Wedepohl, 1965). Hodnoty Igeo jsou převedeny na třídy (tab. 13) se slovním vyjádřením kvality sedimentu a nabývají hodnot 0-6.

$$\text{Igeo} = \log_2 \frac{C_n}{B_n \cdot 1,5}$$

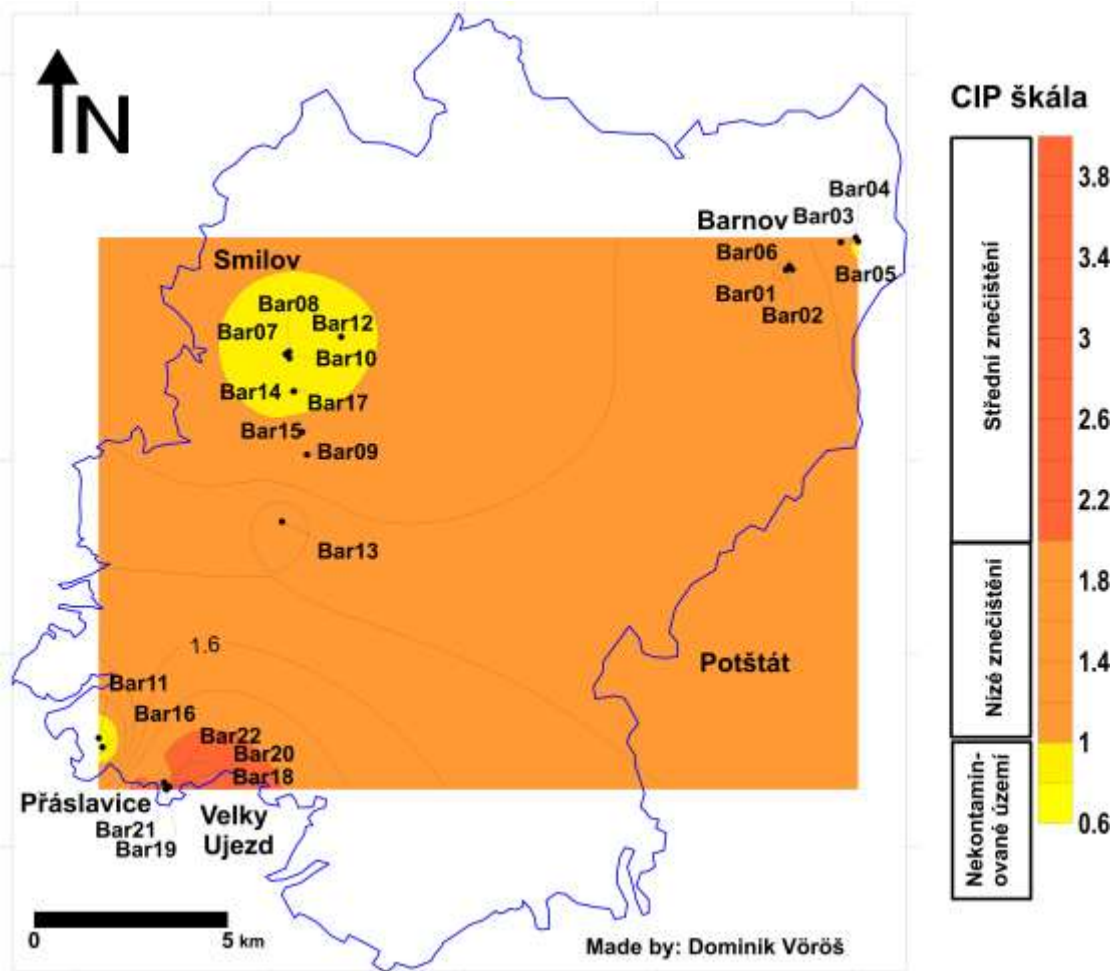
V čitateli C_n znamená koncentraci daného prvku ve vzorku a ve jmenovateli B_n pozad'ovou hodnotu pro studované těžké prvky, jejichž hodnoty byly pro výpočet převzaty z práce Podlešákové a kol. (1997). Výsledné hodnoty z tabulky 12 byly vyneseny do konturové mapy zájmové oblasti pomocí programu Surfer 11.

Tab. 12 Hodnoty koeficientu CIP a indexu Igeo u vzorků zemin.

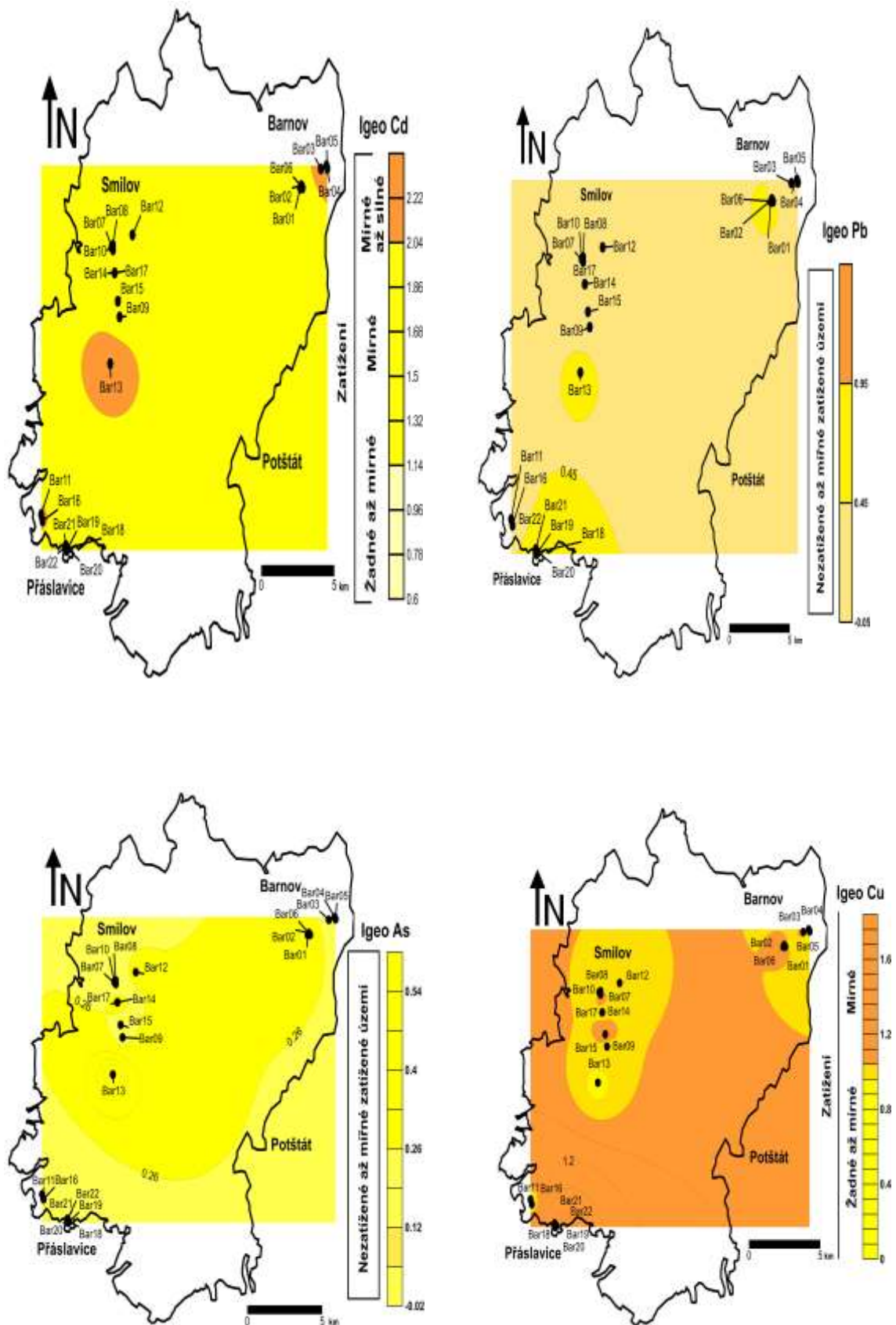
Vzorek	CIP	Igeo			
		Pb	Cd	As	Cu
Bar 1.	1,75	0,754	2,049	0,417	1,055
Bar 2.	1,00	0,228	1,867	0,289	1,037
Bar 3.	1,16	0,461	2,159	0,235	1,063
Bar 4.	1,31	0,580	1,970	0,280	1,082
Bar 5.	0,62	-0,005	2,107	-0,083	0,884
Bar 6.	1,22	0,413	1,980	0,291	1,037
Bar 7.	0,92	0,131	2,021	0,237	1,077
Bar 8.	0,94	0,308	1,874	0,192	1,029
Bar 9.	1,04	0,303	1,971	0,246	1,026
Bar 10.	0,97	-0,153	2,025	0,261	1,009
Bar 11.	0,74	0,125	2,053	0,092	0,969
Bar 12.	0,98	0,233	2,014	0,276	0,978
Bar 13.	1,53	0,722	2,231	0,548	0,897
Bar 14.	0,86	0,100	1,837	0,247	1,016
Bar 15.	1,08	0,125	1,998	0,228	1,063
Bar 16.	0,75	0,097	2,076	0,134	0,977
Bar 17.	0,97	0,151	2,130	0,301	1,059
Bar 18.	1,22	0,333	1,967	0,303	1,237
Bar 19.	4,77	0,923	LOD	0,418	2,040
Bar 20.	3,75	1,204	2,081	0,153	1,554
Bar 21.	1,08	0,443	2,010	0,136	1,154
Bar 22.	0,89	0,262	2,065	0,193	0,994
Igeo třída 0					
Igeo třída 1					
Igeo třída 2					
Igeo třída 3					

Koncentrace jednotlivých prvků převážně vykazují 1. třídu z indexu geoakumulace, což značí podle slovního vyjádření v tabulce 13 nezatížené až mírně zatížené území. Ve 24 případech byla stanovena 2. třída indexu geoakumulace, která nám definuje půdu studovaného území jako mírně zatíženou. Index geoakumulace 3. třídy byl stanoven ve 14 případech a z 93 % byl zjištěn u kadmia. Jen v jediném případě byl stanoven u mědi, a to ve vzorku Bar 19. Jednotlivé třídy geoakumulace pro jednotlivé toxické kovy jsou dále graficky znázorněny v konturových mapách, obrázek 19.

Grafické znázornění konturové mapy, obrázek 18, nám ukazuje koeficient průmyslového znečištění studované oblasti, jejichž číselné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 12. Toto znázornění koreluje s grafickým vyjádřením indexu geoakumulace, kde nejvíce zatíženou oblastí, je území odebraných vzorků Bar 18, Bar 19, Bar 20, Bar 21 a Bar 22. Vzhledem k tomu, že díky dobývání olověných rud v 19. a 20. stol. v této oblasti je ovlivněno přirozené pozadí půd, nemají hodnoty koeficientu průmyslového znečištění vypovídající hodnotu a nelze je pro účel této diplomové práce použít v diskuzi.



Obr. 18 Konturová mapa průmyslového znečištění CIP v půdách studovaného území (Vöröš, Čechová a Geršl, 2016).



Obr. 19 Konturové mapy znázorňující míru zátěže studovaného území pro jednotlivé těžké kovy

Tab. 13 Slovní vyjádření hodnot Igeo a tříd Igeo (Turekian a Wedepohl, 1965 upraveno).

Igeo	Třída Igeo	Kvalita sedimentu
< 0	0	Prakticky nezatížený
> 0–1	1	Nezatíženy až mírně zatíženy
> 1–2	2	Mírně zatížený
>2–3	3	Mírně až silně zatížený
>3–4	4	Silně zatížený
>4–5	5	Silně až nadměrně zatížený
> 5	6	Nadměrně zatížený

9.5 Mobilita a rozpustnost toxických kovů

Ze zjištěných hodnot pH a oxidačně-redoxního potenciálu daného území lze teoreticky zhodnotit rozpustnost nebo mobilitu vybraných toxických kovů ve studované oblasti, a to vynesáním těchto hodnot z tabulky 12 do Eh-pH diagramů, uvedených v příloze 3–7, jednotlivých toxických prvků a tak určit jejich teoretický výskyt ve studovaném území v dostupné - iontové formě nebo jejich adsorpce do nerozpustných, stabilních komplexů.

10 DISKUZE

Výsledky analýz rentgenofluorescenční analýzy (RFA) prokázaly zvýšené koncentrace některých rizikových prvků (především kadmia a mědi) v půdách s antropogenním zatížením než ve vzorcích reprezentující přirozené pozadí studované lokality Oderských vrchů. Jejich následná interpretace ukazuje, v jakém rozsahu jsou obsahy daných prvků nejzastoupenější v přirozeném pozadí a zda-li je území zatížené, tj. znečištěné toxickými kovy či nikoliv.

10.1 Olovo

Olovo je v diplomové práci stěžejním toxickým kovem. Jeho výskyt a těžbu v této lokalitě zmiňuje ve své práci Losert (1962). Olovo je také součástí pláště a jádra munice pro zvýšení průbojného účinku střely na pevných překážkách a olovené košilky pro snazší zařiznutí pláště střely do drážkovaného vývrtnu hlavně při výstřelu. Také je antropogenní původ olova sledován z úpraven rud, hutí, spaloven odpadů, z chemického a energetického průmyslu a z používání olovnatého benzínu.

Většina sledovaného obsahu olova byla zastoupená v zeminách v rozmezích od 0 do 100 mg·kg⁻¹ (obr. 14), což koresponduje s vyjádřením o koncentraci olova v přirozeném prostředí v půdách Suka (1999), který uvádí 80 mg·kg⁻¹. Jedná se jak o zástupce vzorků z přirozeného prostředí (Bar 4, Bar 5), vzorků zemin z oblastí s těžbou olovených rud (Bar 2, Bar 3 a Bar 6). Z tohoto pohledu nelze jednoznačně stanovit významné antropogenní zatížení oblasti olovem, jelikož zvýšené koncentrace olova byly zjištěny i u vzorků reprezentující přirozené pozadí oblasti, ale i v oblasti s těžbou olovených rud.

Vzorky zemin podle indexu geoakumulace jsou téměř nezatížené sledovaným kovem (třída Ideo 1), indexy I_{geo} nabývaly nejčastěji hodnot od 0,2 do 0,5 (tab. 12). V jednom případě u vzorku reprezentujícího těžbu olova byly rentgenofluorescenční analýzou stanoveny hodnoty koncentrace olova větší, a to 143,5 mg·kg⁻¹. Jednalo se o půdu odebranou z lokality Olověnský vrch nedaleko obce Barnov, kterou literatura zmiňuje jako lokalitu, kde bylo v minulosti těženo olovo. Ve druhém vzorku ze stejné lokality, ale o 100 metrů východněji je již koncentrace olova shodná s přirozeným pozadím studované lokality. Vysvětlení rozmezí koncentrací olova u dvou vzorků ze stejné lokality je možné např. odebráním vzorku půdy vytěžené hlušiny z těžby. Popřípadě

lze výsledek vysvětlit jako chybu při odběru vzorků. U ostatních vzorků charakterizující zeminy s možným zvýšeným obsahem olova, vzhledem k možnosti těžby olověných rud již není jednoznačně patrný. Podobný obsah olova vykazuje také vzorek Bar 13, který představuje zástupce ze skupiny zemin přirozeného pozadí, který byl odebrán pod lesní hrabankou u zámečku Bores. Možným vysvětlením by mohlo být olovo geogenního původu, popřípadě na daném místě by mohla být rozprostřena zemina z vytěžených důlních děl. Nejvyšší koncentrace olova vykazovaly dva vzorky, vzorek Bar 19 s $214,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a Bar 20 s $409,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vzorek Bar 20 také jako jediný vykazuje třídu 2 indexu geoakumulace u koncentrace olova, se slovním vyjádřením - mírně zatížená lokalita. Tento vzorek jako jediný překročil limitní hodnotu olova Metodického pokynu MŽP - Indikátory znečištění, který je pro ostatní plochy stanoven na $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (MŽP, 2015)

Podobných výsledků dosáhl Vörös (2015) ve své diplomové práci na téma Distribuce těžkých kovů v půdách jihovýchodní části Dražanské vrchoviny. Jeho práce pojednává o distribuci těžkých kovů v lokalitě Dražanské vrchoviny. Podobnost je dána podobným typem půdního profilu, kde na obou lokalitách převládají paleozoické horniny spodního karbonu – břidličnaté půdy.

10.2 Kadmium

U kadmia vykazovaly vzorky zemin nižší hodnoty koncentrací než u olova. U většiny hodnocených vzorků (90 %) přesahovaly hodnoty koncentrace $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. U 9 vzorků hodnoty koncentrace kadmia přesáhly hodnoty $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Jen dva vzorky přesáhly koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Jednalo se o vzorky Bar 3 a Bar 13. Tyto vzorky reprezentují lokalitu těžby olověných rud, ale i přirozené pozadí prostředí. Nejvyšší hodnoty koncentrace vykazoval vzorek Bar 13, u něhož bylo stanoveny $24,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tento vzorek půdy byl odebrán z lesní hrabanky u zámečku Bores. Mimo vyšší obsah kadmia vykazoval vzorek Bar 13 i vyšší obsah olova a arsenu.

Limitní hodnoty, které byly stanoveny pro ostatní plochy v Metodickém pokynu MŽP – Indikátory znečištění, jsou stanoveny na $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tento limit nebyl ani v jediném případě překročen. I přesto, že hodnoty nepřekročily výše zmíněný limit pro toxický prvek kadmium, při stanovení indexu geoakumulace nám vykazují některé

vzorky třídu Igeo 3, se slovním charakterem - mírně zatížené prostředí. Toto hodnocení vykazuje 13 vzorků z 22, což činí 59 %. Jeho zvýšený výskyt je možné vysvětlit možným antropogenním znečištěním z energetického průmyslu, dopravy, metalurgického a elektrotechnického průmyslu, zemědělství a zapravování čistírenských kalů do zemědělských půd. Vzhledem k vzdušnou čarou nedalekého Moravskoslezského kraje a jeho vysoce v minulosti využívaného metalurgického průmyslu, je vyšší obsah kadmia v této lokalitě možným vysvětlením. Zemědělství není zdrojem obsahu kadmia v této lokalitě, jelikož není intenzivně zemědělsky využívána. Louky a paseky jsou zde obhospodářovány pro píci hospodářských zvířat. Podle Kabata-Pendias a Pendias (2001) rostliny v kontaminovaném prostředí kadmíem lze považovat za jeho rezervoár na jeho cestě potravním řetězcem do těla zvířat a lidí. Z tohoto důvodu by neměla být usušená tráva přímo využívána jako píce pro hospodářská zvířata.

Pro možné porovnání s podobně zaměřenou diplomovou prací Vöröše (2015) na shodném půdním profilu nelze hodnoty stanovených koncentrací porovnat, z důvodu nehodnocení tohoto prvku v této práci.

10.3 Rtuť

Vzhledem z tomu, že koncentrace rtuti nebyla ve vzorcích, až na jeden vzorek, stanovena, nebude v diskuzi tento toxický kov dále rozveden.

10.4 Arsen

Koncentrace arsenu v zeminách zájmové oblasti Oderských vrchů se pohybovala v 18 vzorcích v rozmezí od 15 do 25 mg·kg⁻¹, což nekoresponduje s tvrzením Kabata-Pendias a Pendias (2001), který udává průměrnou hodnotu arsenu v půdě okolo 6,83 mg·kg⁻¹.

Nejmenší množství koncentrace stanovené u vzorku Bar 5 bylo 10,4 mg·kg⁻¹, který byl odebrán z lokality bývalé obce Barnova. Tento vzorek reprezentuje přirozené prostředí. Vyšších koncentrací arsenu vykazovaly vzorky zemin Bar 1 a Bar 19, u kterých byla zjištěna koncentrace arsenu 32,9 mg·kg⁻¹. Tyto vzorky nám reprezentují jak lokalitu s těžbou olova, tak i s antropogenním zatížením. Nejvyšší naměřenou koncentrací arsenu vykazoval vzorek Bar 13, odebraný v lesní hrabance u zámečku Bores, který vykazoval hodnotu 44,46 mg·kg⁻¹.

Všechny odebrané zeminy zájmové oblasti Oderských vrchů překročily hodnoty koncentrace arzenu v Metodickém pokynu MŽP Indikátory znečištění (2015) pro ostatní plochy stanovenou na $0,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Což u vzorku Bar 13 je překročení daného limitu až 45x. I přesto, že vzorky zemin vykazovaly značné překročení limitních hodnot dané Metodickým pokynem MŽP pro Indikátory znečištění, zjištěné obsahy arsenu vykazují Igeo třídu 1 indexu geoakumulace se slovním vyjádřením nezatížená až mírně zatížená oblast. Shodné výsledky indexu geoakumulace prezentuje i ve své diplomové práci Vöröš (2015).

10.5 Měď

Převážná část mědi (z 82 %) byla zastoupena v zeminách studovaného území v rozmezí od 100 do $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Jedná se o vzorky ze všech tří typů zastoupení území, přirozeného pozadí, lokalitu ovlivněnou těžbou olovněných rud, ale i lokalitu s antropogenním zatížením. Zjištěné obsahy několikanásobně převyšují koncentrace mědi v přirozeném pozadí, které podle Kabata-Pendias a Pendias, (2001) v půdách České republiky dosahují hodnot koncentrace mezi 13 až $24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tuto skutečnost lze vysvětlit i možnou antropogenní činností nedalekého Moravskoslezského kraje s jeho hutními provozy, tavírnami železa a oceli a slévárnami mosazi a bronzu. Také v zemědělství a lesnictví se sloučeniny mědi používají jako pesticidy a fungicidy (Bencko a kol., 1995). Vyšších koncentrací dosáhly jen vzorky Bar 20 s $578 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a vzorek Bar 19, který dosáhl hodnot $1768 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tento vzorek byl odebrán z lesní hrabanky u zámečku Bores a vykazuje zvýšené hodnoty koncentrací i u olova a arsenu.

Se zvýšenými koncentracemi mědi koresponduje i index geoakumulace (míra zátěže lokality), který dosahuje hodnot Igeo 2 se slovním hodnocením území mírného zatížení a u jednoho vzorku (Bar 19) Igeo 3 s hodnocením lokality mírně až silně zatížené území. Přestože oblast podle indexu geoakumulace vykazuje mírné až silné zatížení oblasti mědi, podle Metodického pokynu MŽP – Indikátory znečištění ani jeden vzorek nepřesáhl jeho stanovenou limitní hodnotu, $3100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ mědi.

Měď, ale i olovo jsou toxické kovy, které se používají k výrobě nábojnic, kalíšků i kovadlinek zápalek i tombakových plášťů střel, popřípadě nábojnic, především v podobě mosazi (Plíhal, 2010).

Při porovnání s výsledky v diplomové práci Vöröš (2015), není u hodnot koncentrace mědi vykazována shoda. Výsledné hodnoty koncentrací mědi v lokalitě Oderských vrchů se liší i o 2 řády oproti studované lokalitě Vöröše, a i index geoakumulace v tomto případě vykazuje vyšší zatížení studované oblasti Oderských vrchů.

10.6 Vliv pH půdy zájmového území na těžké kovy

I když diplomová práce nebyla primárně zaměřena na dostupnost a mobilitu jednotlivých toxických kovů, lze z analýzy půdních vzorků, jejich pH a oxidačně-redukčního indexu, určit možné chování těchto prvků v půdě.

Při posouzení pH daného území, ukazují vzorky zemin převážně kyselé až silně kyselé prostředí. Podle sledovaných parametrů oxidačně-redukčního indexu je vidět spíše oxidační potenciál oblasti. Z těchto charakteristik prostředí vyplývá, že mobilita sledovaných toxických kovů by mohla být významná. Převážně se jedná o kadmium a arsen, které jsou více mobilní než olovo a měď. Tyto toxické kovy jsou nejvíce mobilní při nízkém pH, tj. do $\text{pH} = 5$. Čím nižší je pH prostředí, tím lépe se kovy rozpouštějí a vstupují do podzemních či povrchových vod.

Dostupnost a mobilitu toxických kovů mohou silně ovlivnit obsažené látky v půdě, kdy dojde k navázání těchto kovů na huminové látky nebo fulvokyseliny. Také ji lze omezit zvýšením pH půdy, a to jejím vápněním. Pro zhodnocení dostupnosti a mobility toxických kovů v daném prostředí nám mohou posloužit diagramy pH-Eh uvedené v příloze 3–6 pro jednotlivé kovy od Takena (2005), kde jsou jednotlivé vzorky znázorněny. Tyto poznatky nám ukazují v pH-Eh diagramu pro olovo a kadmium, že většina sledovaných vzorků leží v oblasti dvojmocných kationtů, které mohou být rychle vázány do komplexů. Naopak pH-Eh diagramy mědi a arsenu nám ukazují, že většina vzorků leží v oblasti stabilních komplexů, ať už u mědi v oblasti Cu^0 nebo u arsenu v oblasti málo rozpustného $\text{As}(\text{OH})_3$. Tím je jejich rozpustnost a mobilita silně omezena a toxické kovy se nemohou šířit do blízkého okolí.

11 ZÁVĚR

Na studovaném území Oderských vrchů, náležící geomorfologickému celku Nízkého Jeseníku, bylo cílem diplomové práce porovnat možnou kontaminaci toxickými kovy z historicky doložené těžby olověných rud, ale také z antropogenní činnosti.

V teoretické části diplomové práce byly shrnuty poznatky nejen o toxických kovech, jejich chování a mobilitě v půdách, ale také o půdě a o obsahovém složení munice.

Experimentální část diplomové práce se zakládá na hodnocení výsledných hodnot rentgenofluorescenční analýzy a pH a Eh prostředí 22 vzorků zemin odebraných ze studované oblasti Oderských vrchů. Každý vzorek půdy byl analyzován 2x pomocí RFA analyzátoru. Vzorky půd byly odebrány z míst, které reprezentují přirozené pozadí území, ale také z míst, které mohou vykazovat antropogenní zatížení dané lokality nebo z míst, kde byly těženy olověné rudy. Zejména jde o toxický prvek olovo, který byl v dané lokalitě těžen, ale je obsažen i v plášti a jádru náboje munice. Dalším hodnoceným prvkem je měď, která je také v náboji obsažena. Arsen, rtuť a kadmium, které jsou také v diplomové práci hodnoceny, jsou toxické pro složky životního prostředí. Z lokalit, které reprezentují antropogenní zatížení studovaného území, bylo odebráno 15 vzorků zemin, z pravděpodobných lokalit těžby olověných rud 4 vzorky a z lokalit s přirozeným pozadím území 3 vzorky. U výsledných hodnot byl stanoven a graficky znázorněn index průmyslové zátěže a index geoakumulace, který hodnotí míru zátěže kontaminace studovaného území Oderských vrchů.

Výsledné hodnoty rentgenofluorescenční analýzy však jednoznačně neprokázaly, že by zvýšené koncentrace olova ve studovaném území byly antropogenního původu. Většina koncentrací olova byla zastoupená ve vzorcích zemin v rozmezí od 0 do $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jednalo se jak o zástupce vzorků z přirozeného prostředí, vzorků zemin z oblastí s těžbou olověných rud, ale i u vzorků, které představují antropogenní zatížení lokality. Z tohoto pohledu nelze jednoznačně stanovit významné antropogenní zatížení dané oblasti olovem uvolňovaným z pláště či jádra náboje, s ohledem na jeho možný výskyt v prostředí z těžby olověných rud. I když hodnocené lokality podle indexu geoakumulace jsou téměř nezatížené sledovaným kovem (třída Igeo 1), přesto u jednoho vzorek překračuje koncentrace olova stanovenou limitní hodnotu Metodického pokynu MŽP - Indikátory znečištění, $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, který nám jako jediný

může reprezentovat antropogenní zatížení.

Dalším toxickým kovem obsaženým v plášti nábojky munice je měď. Převážná část mědi byla zastoupena v zeminách studovaného území v rozmezí od 100 do 200 mg·kg⁻¹. Jednalo se o vzorky ze všech tří typů zastoupených území. Zjištěné obsahy mědi několikanásobně převyšovaly koncentraci mědi v přirozeném pozadí. Tato skutečnost byla v diskuzi nastíněna možnou antropogenní činností nedalekého Vojenského výcvikového prostoru Libavá anebo Moravskoslezského kraje s jeho metalurgickým průmyslem. Se zvýšenými koncentracemi mědi korespondoval i index geoakumulace, který dosahoval hodnot Igeo 2 se slovním hodnocením mírného zatížení území a u jednoho vzorku i Igeo 3 s hodnocením lokality mírně až silně zatížené území. I přes toto zatížení území, nepřesahovaly vzorky půd limity koncentrace mědi stanovené v Metodickém pokynu MŽP – Indikátory znečištění stanovené na 3100 mg·kg⁻¹ prvku.

Další tři prvky (Cd, As a Hg), které jsou toxické pro složky životního prostředí, byly stanoveny na studovaném území jen dva z nich, a to kadmium a arsen. U většiny hodnocených vzorků dosahovaly hodnoty koncentrace kadmia rozmezí mezi 10 až 20 mg·kg⁻¹. I přesto, že limitní hodnoty koncentrace pro kadmium jsou stanoveny pro ostatní plochy v Metodickém pokynu MŽP – Indikátory znečištění na 70 mg·kg⁻¹, nebyl u žádného vzorku překročen. Index geoakumulace byl stanoven pro kadmium na třídu Igeo 3, s hodnocením mírně zatíženého prostředí. Toto hodnocení vykazuje 13 z 22 vzorků, což činí 59 %. Podobně nebezpečný toxický kov na živou biotu je i arsen. Jeho koncentrace v zájmové oblasti se pohybovala v 18 vzorcích v rozmezí od 15 do 25 mg·kg⁻¹, což převyšovalo hodnoty přirozeného pozadí udávané literaturou. Nejvyšší naměřená koncentrace arsenu byla stanovena na 44,46 mg·kg⁻¹. Takto vysoké hodnoty nejen arsenu, ale i olova a kadmia vykazoval jen jeden vzorek půdy, charakterizující území přirozeného pozadí lokality. Všechny odebrané zeminy zájmové oblasti Oderských vrchů překročily hodnoty koncentrace arsenu v Metodickém pokynu MŽP Indikátory znečištění pro ostatní plochy stanovenou na 0,61 mg·kg⁻¹, ale nevykazovaly vyšší třídu indexu geoakumulace než Igeo 1 se slovním vyjádřením nezatížené až mírně zatížené oblasti.

Ze studia literatury a dosažených výsledků vyplývá, že je nutné věnovat pozornost nejen koncentraci toxických kovů ve studované oblasti, ale také jejich mobilním

a mobilizovatelným podílům, vazbě na půdní matrici či vlivům pH a redoxního potenciálu na uvolnění kovů do prostředí.

12 PŘEHLED LITERATURY

ABATE G., MASINI J.C.: *Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete sitemodels*, *Organic Geochemistry*, 33, 2002, p. 1171-1182.

ADRIANO D.C., 2001: *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals*, second ed. Springer: New York, 871 p.

AHN J.S., PARK Y.S., KIM J.Y., KIM K.W.: *Mineralogical and geochemical mine tailings of Korea*, *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 2005, p. 147–157.

ALLOWEY B.J., 1990: *Heavy Metals in Soils*. Blackie and Son Ltd., Glasgow and London, 339 s.

AN Y. J., 2004: *Soil ecotoxicity assessment using cadmium sensitive plants*. *Environ. Pollut.*, 127, p. 21-26.

BÄCKSTRÖM M., KARLSSON S., BACKMAN L., FOLKESON L., LIND B.: *Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment*, *Water Research*, 38, 2004, p. 720-732.

BAIRD C., 2004: *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and Copany: New York, 652 p.

BARKOUCH Y., SEDKI A., PONESU A.: *A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil*, *Water, Air and Soil Pollution*, 186, 2007, p. 3–13.

BRADL H.B., *Heavy metals in the environment*, volume 6, London, Elsevier LTD, 2005, ISBN 0-12-088381-3.

BEER S., KOMENDA J., JEDLIČKA L., 2005: *Munice*. Brno:Univerzita obrany, ISBN 80-85960-84-2.

BENCKO V., CIKRT M., LENERT J., 1995: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. přepracované a doplněné vyd. Praha: Grada, 282 s. ISBN 80-7169-150-X.

BENEŠ S., 1994: *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 2, Vstupy prvků do půd zvětráváním hornin, atmosférickými spady, aplikací hnojiv a ostatních surovin ve srovnání s výstupy erozní činností, podzemními vodami a sklizní zemědělských plodin*. Praha: Agrospoj. 159 s. ISBN 80-7084-090-0.

BENEŠ S., Pabiánová J., 1987: *Přirozené obsahy distribuce prvků v půdách*, VŠZ Praha. s. 123-149.

BERROW M.L., REAVES G.A., *Background levels of trace elements in soils*. In: *Proceedings of international conference-Contamination*, CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1984, p. 333-340.

BLODAU C., FULDA B., BAUER M., KNORR K.H., *Arsenic speciation and turnover in intactorganic soil mesocosms during experimental drought and rewetting*, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 72, 2008, p. 3991-4007.

CARPI A., *Mercury from combustion sources : A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 98, (3-4), 1997, s. 241-254.

CÍSAŘ V., 1987: *Člověk a životní prostředí*. 1. vyd. Praha: SPN.

CLARKSON T.W., *The Toxicology of Mercury. Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*. 1997, roč. 34, č. 4, p. 369-403.

CRAW D., KOONS P.O., CHAPPELL D.A.: *Arsenic distribution during formation and capping of an oxidised sulphidic minesoil*, Macraes mine, New Zealand, *Journal of Geochemical Exploration*, 76, 2002, p. 13-29.

ČÍŽEK Z., 1993: *Těžké kovy*. Praha: Bijo, 107 s. Aktuální ekologické otázky.

ČURDOVÁ E., TVRDÍKOVÁ M., 1994: *Metodický návod pro stanovení kovů v půdě*. Praha: Státní zdravotní ústav. 28 s.

DEMEK J., BALATKA B., CZUDEK T., LÁZNIČKA Z., LINHART J., LOUČKOVÁ J., PANOŠ V., RAUŠER J., SEICHTEROVÁ H., SLÁDEK J., STEHLÍK O., ŠTELC O., VLČEK V., 1965: *Geomorfologie českých zemí*. Československá akademie věd. Praha. s. 335.

DIEZ Th., KRAUSS M., *Odčerpání těžkých kovů z kontaminovaných ploch pomocí rostlin. Česko-bavorský seminář "Těžké kovy v zemědělské půdě a rostlinách"* [online]. 1995 [cit. 2016-08-15]. Dostupný z <http://www.stary.biom.cz/biom.html>.

DOGAN M., DOGAN A.U.: *Arsenic mineralization, source, distribution and abundance in the Kutahya region of the western Anatolia, Turkey*, *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 2007, p. 119-129.

DOMAŽLICKÁ E., 1991: *Kontaminace rostlin kadmíem, olovem a rtutí*, s. 75 - 121. In: Cibulka J. a kol., *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia Praha, s. 432.

DVOŘÁK J., MACOUN J., MAŠTERA L., 1991: *Geologická mapa ČR*. List 15-33 Moravský Beroun. Měřítko 1 : 50 000. Český geologický ústav.

ĐURIŠ M., 2005: *Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy*, Deklasifikovaný dokument, Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha, s. 36.

FERGUSON J.E., KIM N.D., *Trace elements in street and house dusts: sources and speciation*, *The Science of the Total Environment*, 100, 1991, p. 125-150.

FÍŠERA M., JUNA M., MIHALJOVIČ., POKORNÝ J., RUBAŠKA I., SIXTA V., ŠULCEK Z., VESELÝ J., 2003: *Analytical methods*. In: Pašova J., Kříbek B., 2003:

Geochemical Prospecting Methods and Their environmental Applications. Textbook of Geochim postgradual training course, Czech Geological Survey Pratur.

FRIBERG L., NORDBERG G. F., VOUK V. B., 1986: *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier North Holland, New York, p. 630.

GAŽO, Ján. A KOLEKTIV. *Všeobecná a anorganická chémia*. 1. vydání. Bratislava: Alfa, 1974.

GARCIA-DELGADO R.A., GARCIA-HERRUZO F., RODRIGEZ-MAROTO J. M., VEREDA C.: *Influence of soil carbonates in lead fixation*, Journal of Environmental Science and Health, 1996, 31, p. 2099-2109.

GERŠL M., KNĚSL I., 2009: *Validace terénního rentgen-fluorescenčního spektrometru pro potřeby analýz půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty*. Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 2008.

GOTTWALD B., 1980: *Obsahy Ag v jesenických ložiskách polymetalů*. Resortní konf. zabezpečení úkolů 7. pětiletky..., ČGÚ Praha, p. 117 – 120.

GRAF M., LAIR G.J., ZEHETNER F., GERZABEK M.H.: *Geochemical fractions of copper in soil chronosequences of selected European floodplains*, Environmental Pollution, 148, 2007, p. 788-796.

GREXA J, BEER S., KOMENDA J., 1991. *Směry vývoje munice*. 2. Vydání. Brno: Vojenská akademie.

HOLLEMAN A.F., WIBERG E., 2001: *Inorganic Chemistry*. 1. anglické vydání. San Diego: Academic Press Inc., ISBN 978-0123526519.

HOLOUBEK I., 2006: *Chemie životního prostředí I. - IV*. [online]. 2006 [cit. 2017-02-02]. Dostupný z: <http://www.recetox.muni.cz/index.php?s=studium&f=download>.

HORNBURG V., BRUMMER G., 1993: *Heavy metals in soils*: 1. Experiments on heavy metal mobility. Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd., 156: 467-477.

JANDÁK J., POKORNÝ E., PRAX A., 2001: *Půdoznalství*, Mendelova lesnická a zemědělská univerzita, Brno, ISBN 978-80-7375-061-9

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS, 2001: *Trace elements in soils and plants*, Fourth Edition. Taylor and Francis Group. Florida.

KAFKA Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J., 2002: *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*. Chemické listy 96, s. 611-617.

KAVINA P., 2001: *Surovinové zdroje České republiky*. MŽP, Praha. S. 173. ISBN 80-7212-179-0

KLECKEROVÁ A., DOČEKALOVÁ H., 2013: *Dandelion Plants as a Biomonitor of Urban Area Contamination by Heavy Metals*. Int. J. Environ., 8: p.157-164.

- KLUSÁK J. a kol., 2008: *Základy konstrukce munice*. Pardubice. Univerzita Pardubice.
- KLUSOŇ P., 2014: *Toxikologie*, Ústí nad Labem, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, s. 74-78 ISBN 978-80-7414-834-7.
- KOMENDA J., JEDLIČKA L., VÍTEK R., 2010: *Munice, úvod do munice, výbušniny, iniciátory a malorážové střelivo*. Díl I. Brno: Univerzita obrany. ISBN 978-80-7231-727-1.
- KOŽÍŠEK a kolektiv, 2008: *Olovo a pitná voda, situace v ČR*, Pitná voda, 9. Ročník konference
- KŘÍBEK B., MAYER V., PAŠAVA J., KNĚSL I., KAMONA F., MAPANI B., MWIYA S., KAWALI L., KANDJII I., KEDER J., 2014: *Impact of ore processing on the environment in the Tsumeb area, Namibia*. Commun Geological Survey of Namibia, 15, p. 111-116.
- KUBAL M., BURKHARD J., BŘEZINA M.. *Dekontaminační technologie* [online]. Praha: VŠCHT, 2002 [cit. 2016-12-12]. Dostupný z <<http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/3-kontaminanty/4-1.html>>.
- LI X., POON Ch., LIU P. S.: *Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong*, Applied Geochemistry, 16, 2001, p. 1361-1368.
- LIDSKY T.I., SCHNEIDER J.S.: Lead Neurotoxicity in Children: Basic Mechanisms and Clinical Correlates. *Brain*. 2003, roč. 126, č. 1, s. 5-19.
- LOSERT J., 1962: Olověno-zinková ložiska a výskyty v Oderských vrších, Komunikáty Slezského ústavu ČSAV. Opava.
- MAKOVNÍKOVÁ J. a kol., *Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému*, 2006, Chemické listy, 100, s. 424 – 432.
- MALIŠOVÁ K., MESTEK O., *Speciální analýza stopových prvků v listech vrby*. *Chemické listy 103* [online]. 2009 [cit. 2016-05-05], s.180-184. Dostupný z <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_14_s180-s184.pdf>.
- MANDAL B.K., SUŽUJI K.T., *Arsenic round the world: a review*, Talanta, 58, 2002, p. 201-235.
- MARHOLD J.V., 1964: *Přehled průmyslové toxikologie*. Praha: SZdNL.
- MATERA V., Le HECHÉ I.: Arsenik behavior in contaminated soils, mobility and speciation. In SELIM H.M., SPARKS D.L.: *Heavy metals release in soils*, Lewis Publisher, CRC Press LLC, USA, 2001, p. 207-231.
- MESSLER G. L., TARR D.A., 2010: *Inorganic Chemistry*. 4. vydání. New Jersey: Prentice Hall. ISBN 978-0136128663.
- MONSTRA V., DERRY L.A., CHADWICK O.A.: Multiple sources of lead in soils from a Hawaiian chronosequence, *Chemical Geology*, 209, 2004, p. 215-231.

MURRAY L., DALY F., LITTLE M., CADOGAN M., *Toxicology Handbook*. 2. vydání. Austrálie: Elsevier, 2011. ISBN 978-0729539395.

NĚMEČEK J., PODLEŠÁKOVÁ E., PASTUZSKOVÁ M.,: *Návrh limitu kontaminace půd perzistentními organickými xenobiotickými látkami pro ČR*. Rostlinná výroba, 42, 1996 (2): s. 49 - 53.

NĚMEČEK J., PODLEŠÁKOVÁ E., PASTUZSKOVÁ M.,: *Pozadové obsahy potenciálně rizikových prvků v půdách ČR (Obsahy v extraktu 2M HNO₃)*, Rostlinná Výroba, 41, 1995, s. 25-29.

NOVÁK J., 1980: *Dolování olovených rud u Budišova nad Budišovkou* (okres Opava) v letech 1873 – 1900, vlastivědný věstník moravský, sešit 2, ročník XXXII.

NOVÁK J., ŠEFČÍK E., 1981: *Tři neznámé prameny k dějinám hornictví na Fulnecku a Odersku v 16. Stol.* Vlastivědný sborník okresu Nový Jičín. Č. 27.s. 27 – 31. Nový Jičín.

OLAJIRE A. A., AYEDELE E. T.: *Contamination of roadside soil and grass with heavy metals*, Nigeria, Environment International, 23, 1997, p. 90-101.

O'NEILL, P., 1990 in ALLOWEY B. J.1990: *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional, London 1990, p 83.

PANÁČEK A., BALZEROVÁ A., 2013: *Základy toxikologie a ekotoxikologie*, Univerzita Palackého v Olomouci.

PELCLOVÁ D. a kol.,2006: *Nemoci z povolání a intoxikace*. 2. vydání. Praha: Karolinum.

PLÍHAL B., 2010: *Muniční komplety III: ekologie v oblasti munice, likvidace munice a výbušnin*. Univerzita obrany. Brno.

POPL M., FÄHNRIK J., 1999: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.

RIEDL O., VONDRÁČEK V., 1980: *Klinická toxikologie*. 5. přepracované vydání. Praha: Avicenum.

RICHTER R., Multimediální učební stránky z výživy rostlin. [online]. MZLU v Brně, 2003, 28.1.2004 [cit. 2017-01-31]. Dostupný z <http://www.af.mendelu.cz/external/relay/agrochem/multitexty/html/agrochemie_pudy/A_index_agrochem.htm>.

ROUŠAR J., ŠVARCOVÁ J., 2006: *Stručně o České republice, armádě a výcvikových zařízeních vojenského újezdu Libavá*, Ministerstvo obrany České republiky - Agentura vojenských informací a služeb. AVIS. Praha.

ROSAS I., BELMONT R., AEMEINTA A., BAEZ, A.: *Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage*, Comarca Lagunera, Mexico, Water, Air and Soil Pollution, 112, 1999, p. 133-149.

RYAN G.J., WANKO N.S., ROMAN A.R., LOOK C.B., *Chromium as Adjunctive Treatment for Type 2 Diabetes*. Annuals of Pharmacotherapy. 2003, roč. 37, č. 6, 876-85.

SAHMOUN A.E., CASE L.D., JACKSON S.A., SCHWARTZ G.G.: *Cadmium and prostate cancer: a critical epidemiological analysis*, *Cancer Investigation*, 23, 2005, p. 256-263.

SALISBURY F. B., ROSS C. W., 1992: *Plant Physiology*. 4. ed., Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, USA. p. 682.

SELIN N.E., Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annual Review in Environmental Resolutions*. 2009, roč. 34, č. 1, 43-63.

SHUMAN L.M.: *Fractionation method for soil microelements*, *Soil Science*, 140, 1985, p. 11-22.

SCHIER J., *Transgenní rostliny pro fytořediaci těžkých kovů – biotechnologie v praxi* [online]. 2005 [cit. 2016-05-10]. Dostupný z <<http://www.otevrenaveda.cz/ov/data/konf/sbornik/026.pdf>>.

SCHWARTZ C., GÉRARD E., PERRONNET K., MOREL J. L., 2001: *Measurement of in situ phytoextraction of zinc by spontaneous metallophytes growing on a former smelter site*. *The Science of Total Environment*, 279. p. 215-221.

SIEGEL F. R., 2002: *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg.

SMEDLEY P.L., KINNIBURG D.G.: *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*, *Applied Geochemistry*, 17, 2002, p. 517-568.

SUK M.: *Ochrana litosféry před znečištěním, Geologické faktory v ochraně životního prostředí*, Moravské zemské muzeum Brno, 1999, s. 130.

SZÁKOVÁ J., MIHALJEVIČ M., TLUSTOŠ P., 2007: *Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách*. *Chemické listy* 101, p. 397-405.

ŠARAPATKA B., 1996: *Pedologie*. Univerzity Palackého, Olomouc. s. 235. ISBN 80-7067-590-X

ŠUCMANOVÁ M.: *K problematice rizikových prvků produkovaných dopravou*. Sborník 12. spektroskopické konference. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 2003.

TAKENO N.: *Atlas of Eh-pH diagrams* [online]. 2005 [cit. 2016-05-10]; Dostupné na: www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf

TEUTSCH N., EREL Y., HALICZ L., BANIN A.: *Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2001, p. 2853-2864.

TLUSTOŠ P., SZÁKOVÁ J., ŠICHOROVÁ K., PAVLÍKOVÁ D., BALÍK J., 2007: *Rizika kovů v půdě v argoekosystémech ČR*. Vědecký výbor fytošnitární a životního prostředí. Praha, 2007.

- TOMEČEK I., MATOUŠEK J., 1961: *Analýza bojových otravných látek*. Praha: SNP.
- URIU-ADAMS J.Y., KEEN C.L.: *Trace Elements and Human Health Copper, oxidative stress, and human health*, *Molecular Aspects of Medicine*, 26, 2005, p. 268-298.
- VRÁBLÍKOVÁ J., SLAVÍK L., 1994: *Základy pedologie a ochrany půdního fondu*. FŽP, Ústí nad Labem. s.115. ISBN 80-7044-066-X
- WANG S., MULLIGAN C.N.: Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater, *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 2006, p.197-214.
- WEISS B., Why Methylmercury Remains a Conundrum 50 Years after Minamata. *Toxicological Sciences*. 2007, roč. 97, č. 2, s. 223-225.
- WENZEL W.W., LOMBI E., ADRIANO D.C., 1999: *Biogeochemical Processes in the Rhizosphere: Role in Phytoremediation of Metal-Polluted Soils*, p. 273-303. In: Prasad M. N. V., Hagemeyer J., *Heavy Metal Stress in Plants*. Springer-Verlag, Berlin, p. 455.
- WILHELMY S.A.S., DUARET I.R., FLEGAL A.R.: *Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco bay estuary*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1996, p. 4933-4944.

Seznam použitých obrázků

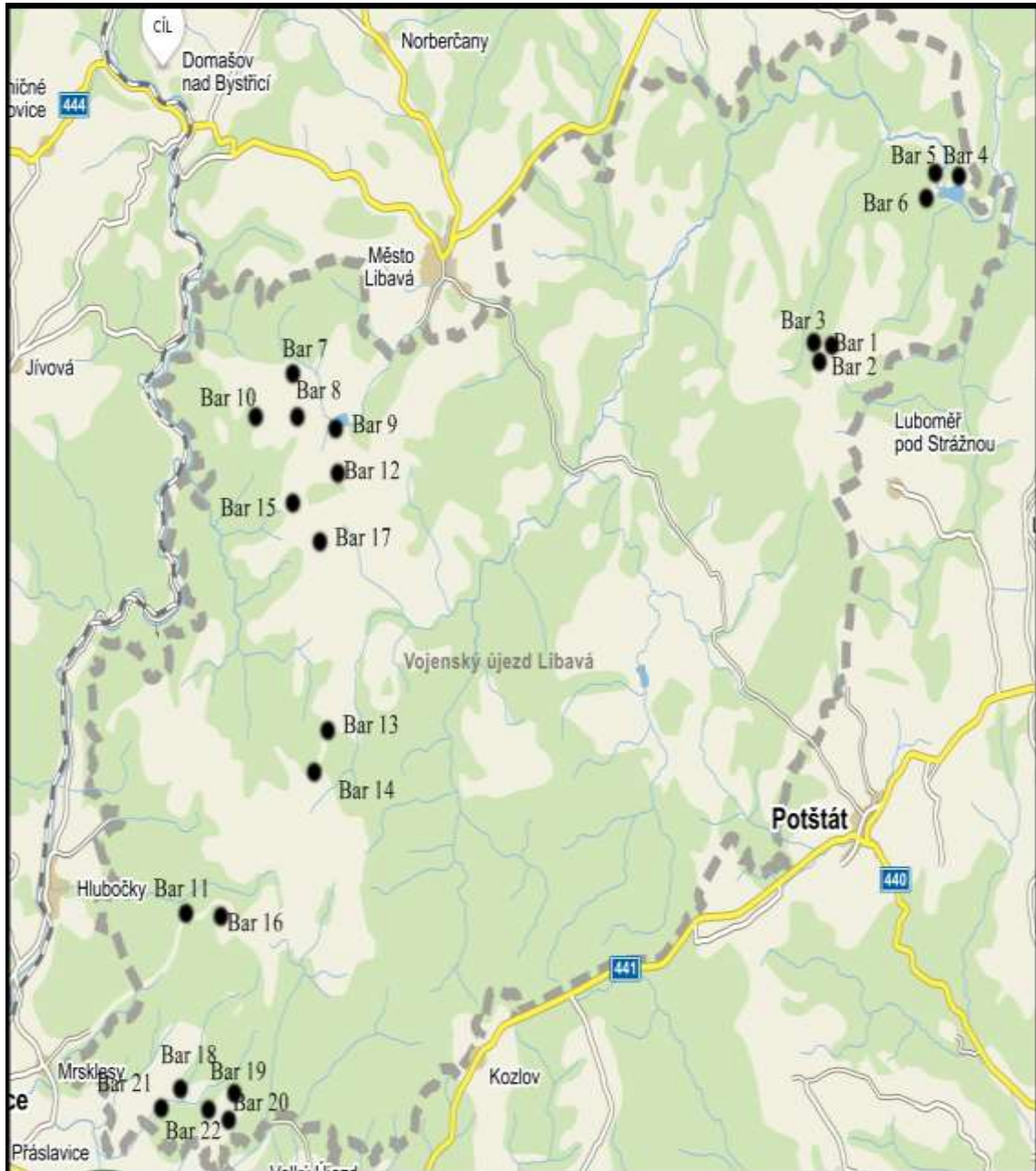
- Obrázek 1 Osud polutantů v prostředí
- Obrázek 2 Chování kovů v prostředí
- Obrázek 3 Cyklus olova
- Obrázek 4 Geochemický cyklus rtuti atmosférou
- Obrázek 5 Mobilita rizikových prvků v závislosti na pH
- Obrázek 6 Uspořádání jednotného a děleného náboje
- Obrázek 7 Malorážový náboj s pistolovou střelou
- Obrázek 8 Malorážový náboj s puškovou střelou
- Obrázek 9 Možný typ vzorkování zemin
- Obrázek 10 Přenosný rentgenfluorescenční analyzátor série DELTA
- Obrázek 11 Laboratorní měření vzorků půd pomocí RFA analyzátoru
- Obrázek 12 Grafické znázornění četností naměřených hodnot pH/H₂O a pH/KCl ve studovaných vzorcích
- Obrázek 13 Grafické znázornění hodnot oxidačně - redukčního potenciálu ve studovaných vzorcích
- Obrázek 14 Grafické znázornění naměřených hodnot olova ve vzorcích zemin ze studované oblasti
- Obrázek 15 Grafické znázornění naměřených hodnot kadmia ve vzorcích zemin ze studované oblasti
- Obrázek 16 Grafické znázornění naměřených hodnot arzenu ve vzorcích zemin ze studované oblasti
- Obrázek 17 Grafické znázornění naměřených hodnot mědi ve vzorcích zemin ze studované oblasti
- Obrázek 18 Konturová mapa průmyslového znečištění CIP v půdách studovaného území
- Obrázek 19 Konturové mapy znázorňující míru zátěže studovaného území pro jednotlivé těžké kovy

Seznam použitých tabulek

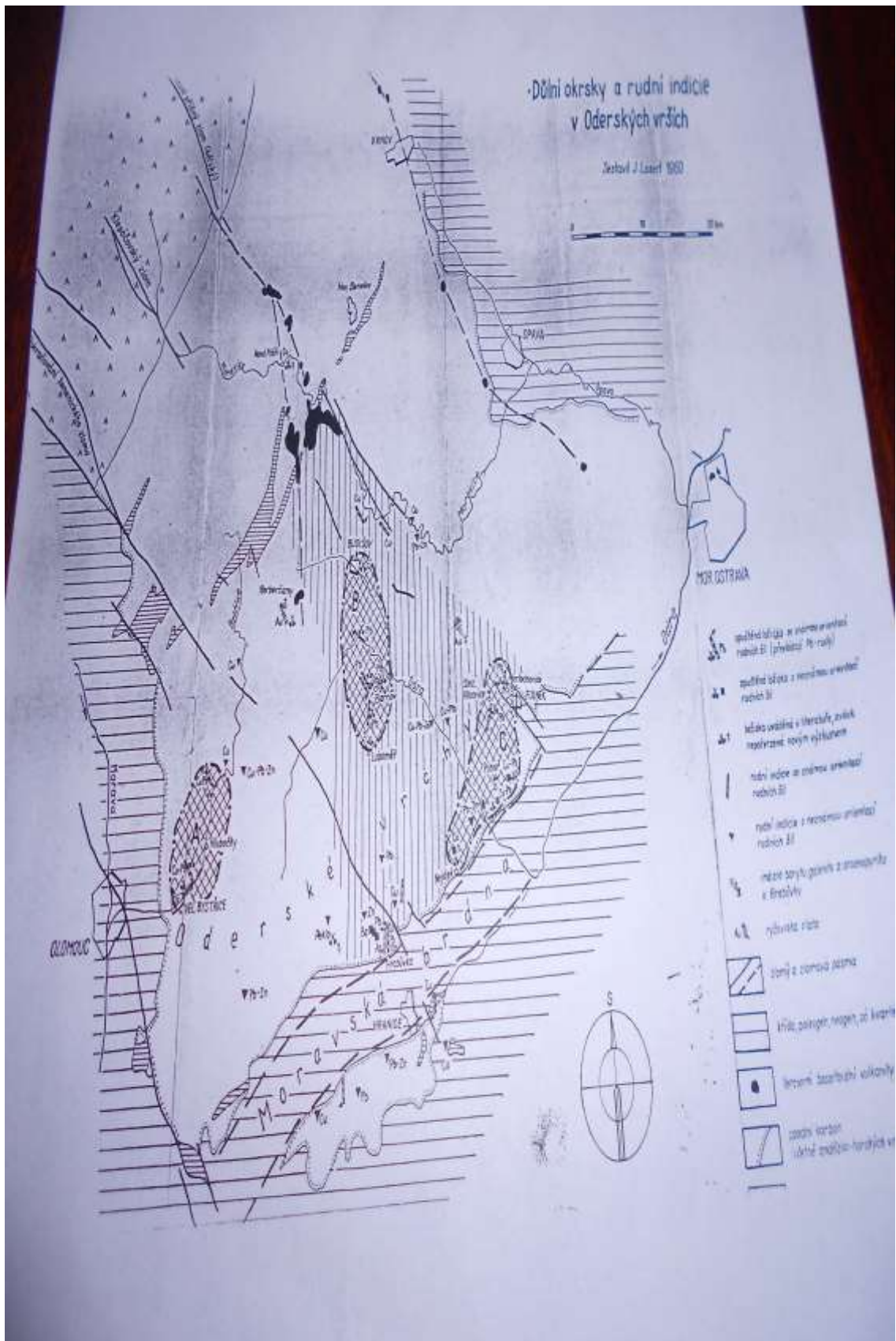
Tabulka 1	Nejdůležitější transferové cesty některých prvků
Tabulka 2	Relativní mobilita těžkých kovů
Tabulka 3	Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou
Tabulka 4	Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv
Tabulka 5	Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy
Tabulka 6	Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat
Tabulka 7	Přehled vybraných hodnot indikátorů znečištění v jednotlivých složkách horninového prostředí pro kontaminanty obvyklé v České republice z Metodického pokynu MŽP Indikátory znečištění
Tabulka 8	Vzorky půd odebrané z lokality Oderských vrchů
Tabulka 9	Výsledné hodnoty rentgenfluorescenční analýzy RFA pro olovo a kadmium
Tabulka 10	Výsledné hodnoty rentgenfluorescenční analýzy RFA pro rtuť, arsen a měď
Tabulka 11	Hodnoty půdní reakce pH a Eh ze vzorků zemin z lokalita Oderských vrchů
Tabulka 12	Hodnoty koeficientu CIP a indexu Igeo u vzorků zemin
Tabulka 13	Slovní vyjádření hodnot Igeo a tříd Igeo

PŘÍLOHY

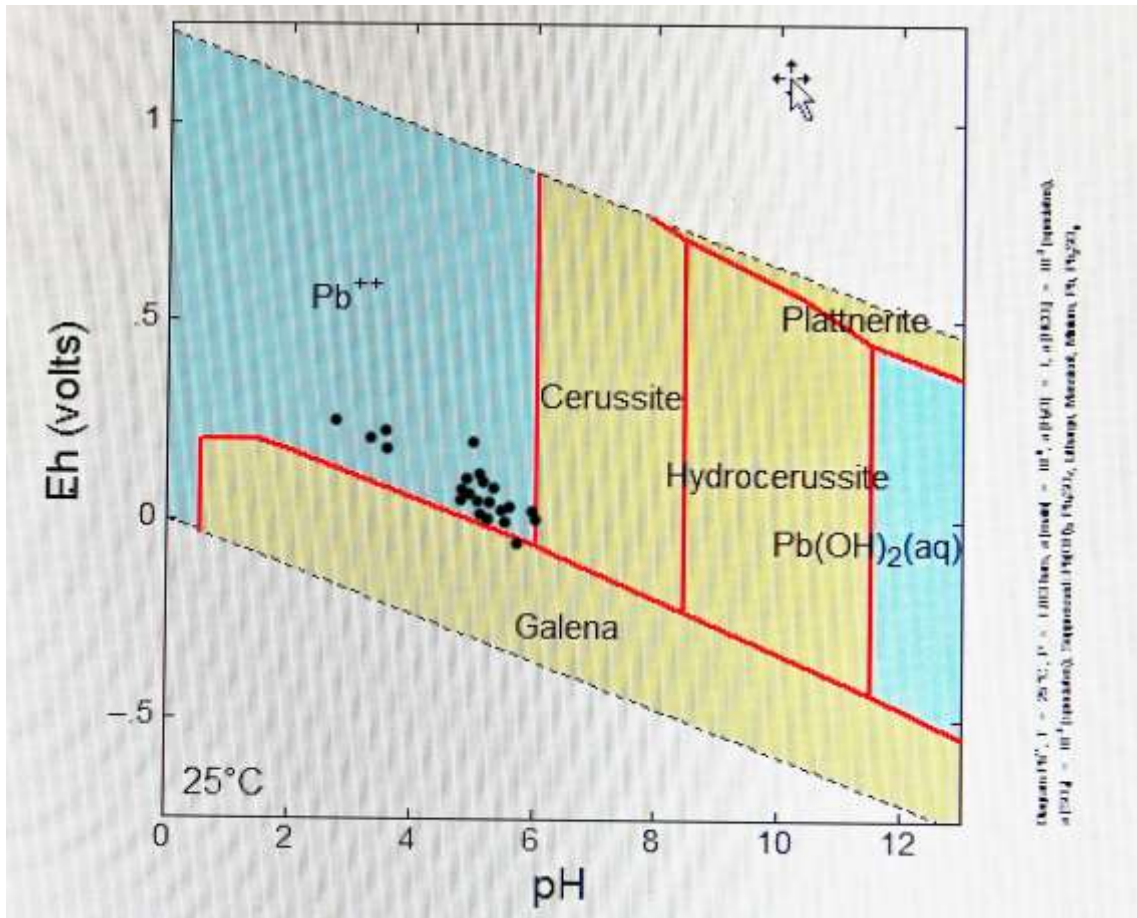
Príloha 1 Mapa s hranicami vojenského újezdu Libavá (mapy.cz, 5. 2. 2017).



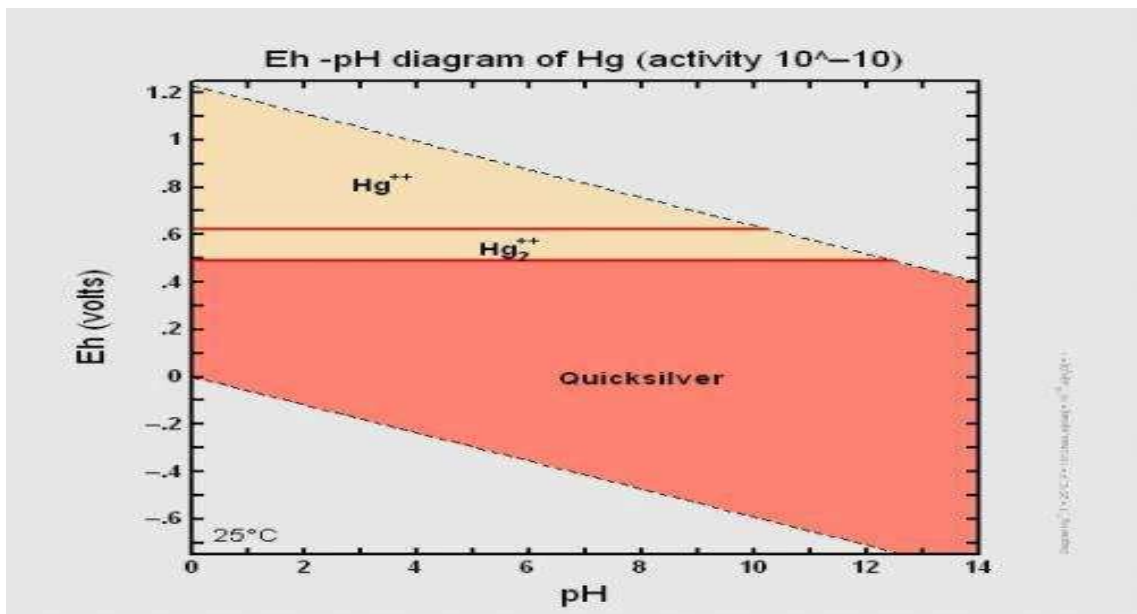
Příloha 2 Mapa rudných revírů (19. stol).



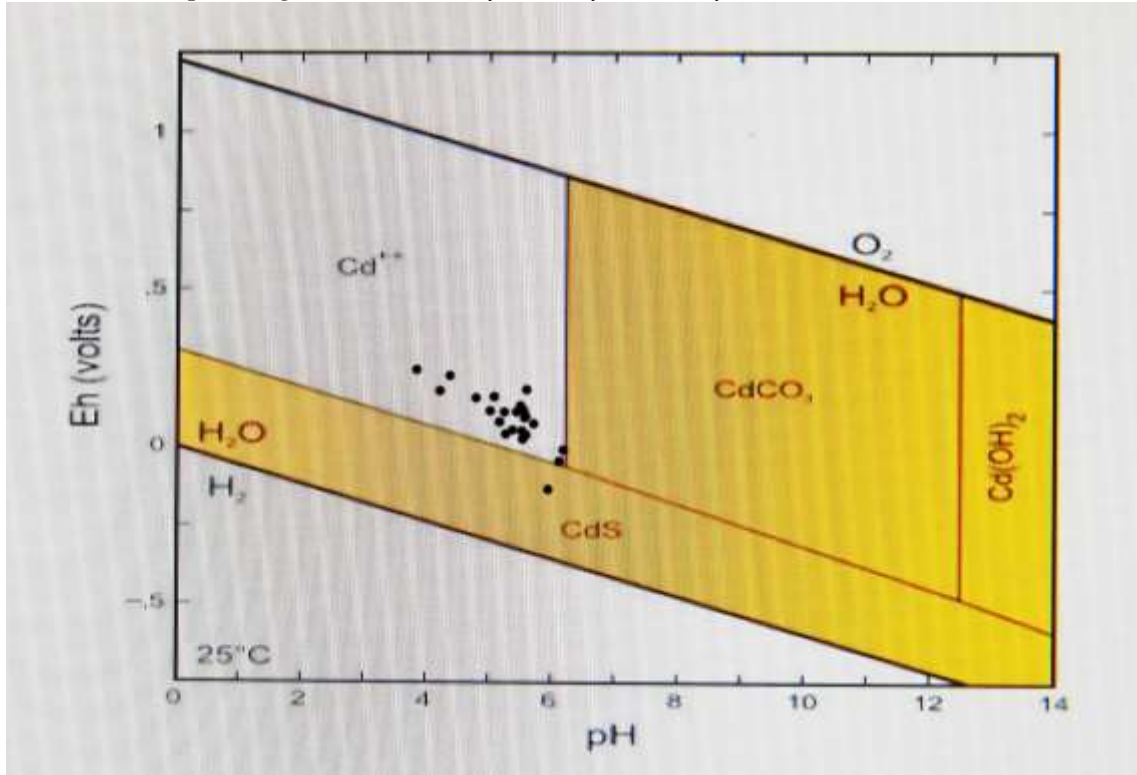
Příloha 3 Eh-pH diagram olova s vyznačenými vzorky (Takeno, 2005).



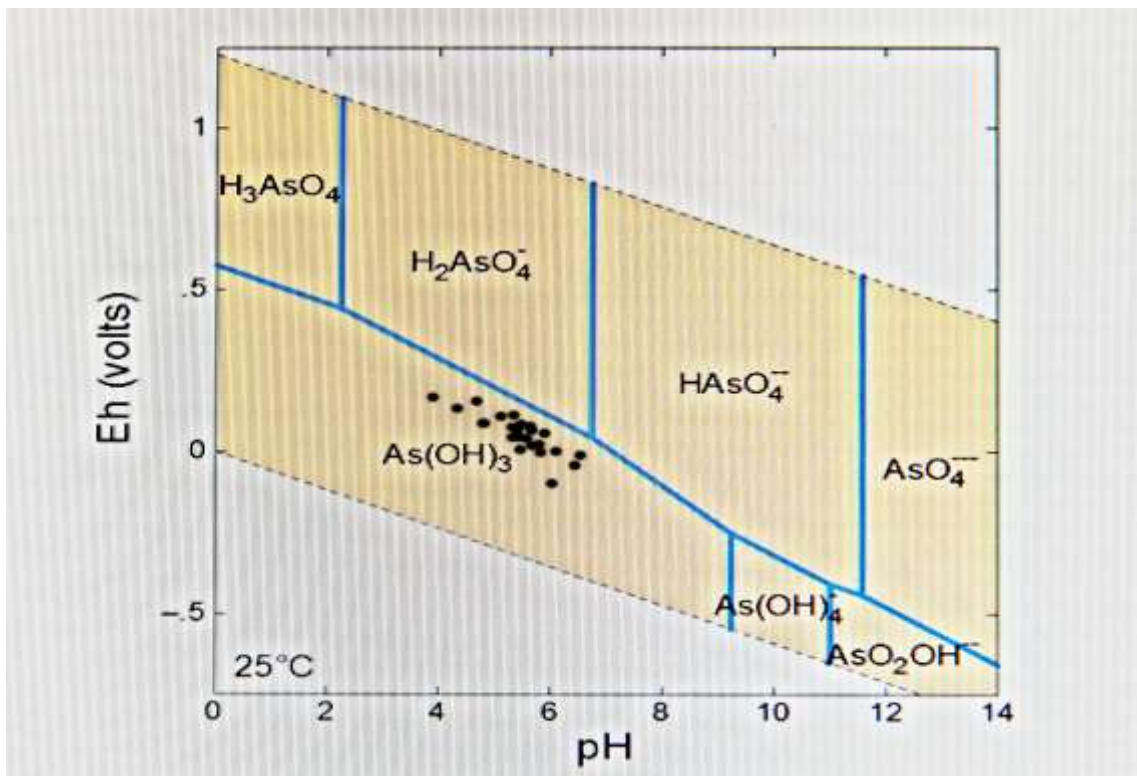
Příloha 4 Eh-pH diagram rtuti (Takeno, 2005).



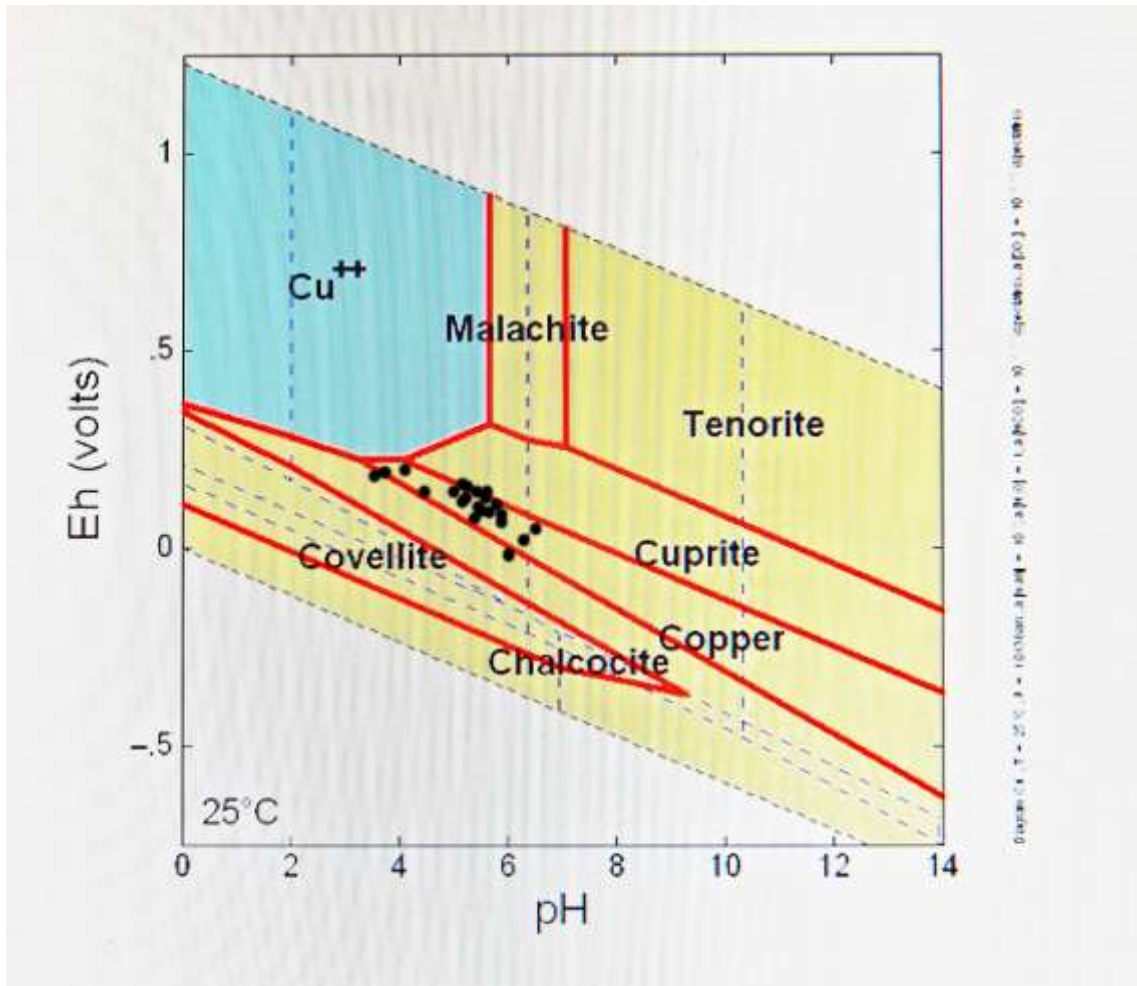
Příloha 5 Eh-pH diagram kadmia s vyznačenými vzorky (Takeno, 2005).



Příloha 6 Eh-pH diagram arsenu s vyznačenými vzorky (Takeno, 2005).



Příloha 7 Eh-pH diagram mědi (Takeno, 2005).



GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOILS FROM EXPECTED CONTAMINATED SITES IN THE ODRA HILLS AND DRAHANY UPLAND

DOMINIK VOROS¹, PAVLA CECHOVA², MILAN GERSL²

¹Department of Geological Sciences

Masaryk University

Kotlarska 2, 611 37 Brno

²Department of Agricultural, Food and Environmental Engineering (FA)

Mendel University in Brno

Zemedelska 1, 613 00 Brno

CZECH REPUBLIC

vorosdominik@gmail.com

Abstract: The aim of the study paper was to evaluate rate of heavy metal contamination from the expected contaminated site 1 (Odra Hills) and expected contaminated site 2 (Drahany Upland) using Coefficient of Industrial Pollution (CIP). In the total, 35 topsoil samples were collected. The pH and Eh parameters were used to evaluate changes in environment. Among the study elements are copper, zinc and lead and to evaluate them the XRF spectroscopy was used. The CIP reported medium soil contamination at the Infantry Shooting Range area from ECS1 as well as from ECS2. The main source of copper and lead probably locally come from the munitions. The heavy metal content in the other anthropogenic-changed landscapes was compared to the natural background.

Key Words: heavy metals, coefficient of industrial pollution, soil contamination, XRF spectroscopy

INTRODUCTION

Drahany Upland and Odra Hills are chosen to evaluate heavy metal contamination in their topsoils. Human activity (practice shooting, traffic) may contribute to enhance heavy metal levels in the soil environment (Alloway 2015, Ash 2013). The Drahany Upland considers being geomorphologic unit, falling down into Brno Highlands. The area is 1 178.68 km² and it extends among city Brno, Vyskov, Prostejov, Boskovice and Konice. The second site is receded from the first site approximately 60 km towards to south-east, falling down into the geomorphologic unit Odra Hill and geomorphologic complex Nizky Jeseník. The area of Odra Hills is 580 km² and it extends among the city Olomouc, Lipník nad Bečvou, Hranice, Potštát and Sternberk (Demek et al. 2006). A shale, greywacke and siltstone are the dominant rock types in both areas. These rocks had been deposited during Flysch Culm Sedimentation in Carboniferous. The Moravice and Hradec-Kyjovice Formation represents Nizky Jeseník area while the Drahany Upland by Protivanov, Myslejšovice and Rozstání Formation (Kalvoda and Melichar 1999). Galenites with silver content and shales have been mining for centuries in the Odra Hills thus we expect higher natural lead content (Gottvald 1980). This anthropogenic activity has been performing in the Willibald mine and the Franz and Moritz mine in Barnov city (Losert 1967). This paper gives an idea about heavy metal contamination in soils from potential contaminated sites.

MATERIAL AND METHODS

The soils from the expected contaminated site 1 (Odra Hills) and the expected contaminated site 2 (Drahany Upland) were investigated. The totals of 35 soil samples were collected in both potentially-contaminated sites. Solid matrices were homogenized and sieved less than 0,063 mm. Elemental composition from topsoil was analyzed by the Delta Professional Handheld XRF Analyzer. The device is patterned on a treatment of X-rays (electromagnetic radiation with wavelengths from 10 to 2^{-10}) with chemical element electrons of atoms are excited to higher orbitals (energy levels) or released from an electron pack. A vacancy is filled by some of the electrons from higher energy levels. The transition of electron from a higher to a lower energy level is accompanied by the emission fluorescence radiation. Based on knowledge of the radiation properties can identify definite elements (Geršl and Knésl 2009). The device was calibrated and the mode Geochem-Vanad was used. Chemical parameters, such as soil active reaction (pH/H₂O) and redox potential (Eh) were measured as well. The pH/H₂O was performed by the all samples according to well-known method ISO 10390 (UNMZ 2011). Solid matrices were undergone to an infusion by distilled water and resulting suspension were shaken and prepared to measuring by the tool WTW InoLab Multi 720 with SenTix 81 electrode. Heavy metal evaluation of pollution has been demonstrated using Coefficient of Industrial Pollution (CIP).

RESULTS AND DISCUSSION

Heavy metal content

Soil contents of arsenic, lead, zinc and copper have been evaluated. Soil samples from 6 anthropogenic areas are chosen to evaluate heavy metal content. The results show the highest lead (214 mg/kg and 409 mg/kg); zinc (431 mg/kg and 380 mg/kg), copper (1768 mg/kg and 578 mg/kg) and arsenic (33 mg/kg levels at the Infantry Shooting range area Daskabaty from ECS1 (Table 1).

Table 1 Overview of heavy metal content in soils of various areas

Territory	ECS	Locality	Sample	Element (mg/kg)			
				As	Pb	Zn	Cu
Shooting range area for fighting vehicles	1	Praslavice	Bar11	16	34	93	150
	1	Praslavice	Bar16	17	32	97	153
	1	Smilov	Bar15	21	68	125	186
	1	Smilov	Bar09	22	51	152	171
Infantry Shooting range area	1	Daskabaty	Bar18	25	55	137	278
	1	Daskabaty	Bar19	33	214	431	1768
	1	Daskabaty	Bar20	18	409	380	578
	1	Daskabaty	Bar21	17	71	109	230
	1	Daskabaty	Bar22	19	48	106	166
	1	Smilov	Bar14	22	32	112	167
	1	Smilov	Bar17	25	36	130	185
	1	Smilov	Bar04	24	97	150	195
	1	Smilov	Bar05	10	25	106	123
	1	Smilov	Bar10	23	48	124	165
Water training ground	2	Ferdinandsko	DV35	14	184	106	74
	2	Ferdinandsko	DV36	17	344	99	52
Water training ground	1	Barnov	Bar04	24	97	150	195
	1	Barnov	Bar05	10	25	106	123

Throwing of Hand grenades	2	Brezina	DV33	4	234	121	39
	2	Brezina	DV34	6	206	174	62
Tank shooting range area	2	Brezina	DV37	11	28	60	24
	2	Brezina	DV38	17	44	120	34
Blasting pit	2	Hanacka louka	DV39	18	50	126	43
	2	Hanacká louka	DV40	21	33	124	51
	2	ZMC sv. Anna	DV42	21	33	75	23

Compared to results from ECS1, the highest lead (189 mg/kg and 344 mg/kg) concentrations were also reported at Infantry Shooting range area as well as at Throwing of Hand grenades area (234 mg/kg and 206 mg/kg) from ECS2. Moreover, copper contents are more than 3x times higher in all anthropogenic-changed areas from ECS1.

Territories, such as the Lead Hill, woodland and meadow represent natural background in both sites. In the Barnov I the highest lead (143 mg/kg), zinc (217 mg/kg) and arsenic (33 mg/kg) contents were observed while in woodland at Barnov the highest copper concentrations (186 mg/kg) were reported (Table 2). We became conscious of not significant difference in content of studied elements between natural background and anthropogenic-changed landscape unless it expects elevated lead and copper contents at the Infantry Shooting Ranges and Throwing of Hand grenades. Eventually, we are still finding higher copper contents in the Odra Hills while in the soils from Brezina is naturally lower.

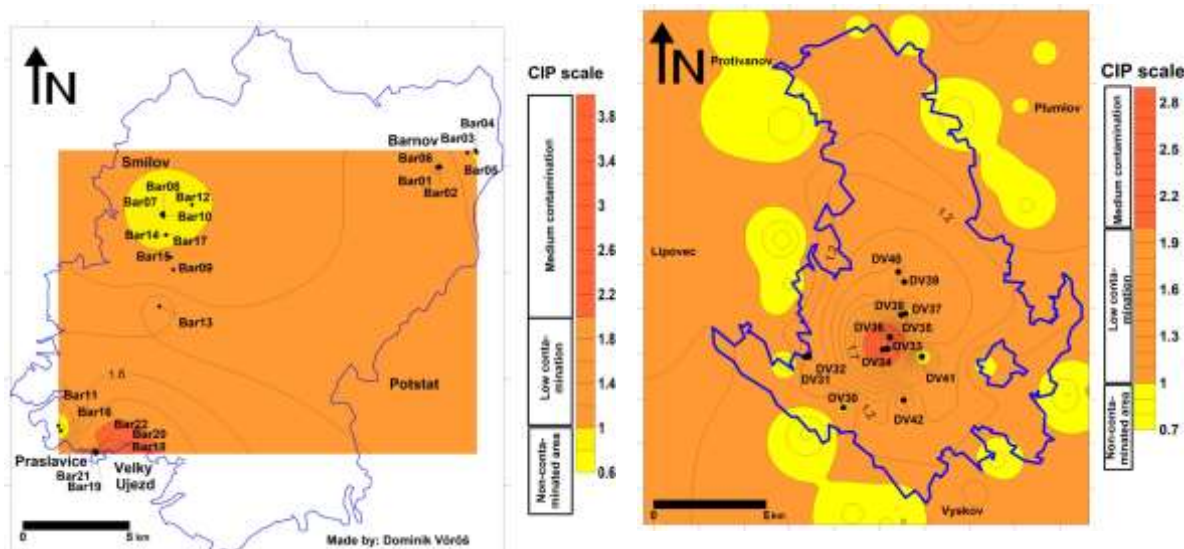
Table 2 Territories with natural content of heavy metals

Territory	ECS	Locality	Sample	Element (mg/kg)				metal con- tami- nation
				As	Pb	Zn	Cu	
Lead Hill	1	Barnov I	Bar01	33	143	217	183	
	1	Barnov II	Bar02	25	43	139	176	
	1	Barnov II	Bar06	26	66	181	176	
Woodland	1	Barnov	Bar03	22	73	153	186	
	1	Bores castle	Bar13	44	135	99	127	
	2	Brezina	DV32	23	71	95	21	
Meadow	2	Brezina	DV30	16	46	79	21	
	2	Brezina	DV31	24	42	116	29	
	2	Brezina	DV41	12	30	67	21	
	1	Smilov	Bar12	24	44	145	153	

Using the CIP, the soils at the Infantry shooting range from ECS1 (Figure 1) as well as from ECS2 (Figure 2) are medium contaminated by studied elements. Especially elevated lead and copper content from ECS1 were observed.

Fig 1 Rate of contamination by As, Pb, Zn and Cu in soils from ECS1

Fig 2 Rate of contamination by As, Pb, Zn and Cu in soils from ECS2



According to heavy metal contents (especially copper and lead) the military activity influences locally even more to metal composition in ECS1 soils than in case of ECS2. These contents might come from an ammunition because copper is used to munitions production. It was investigated that jacket bullets in the study pits are mostly composed of lead 94.5 % and copper 83.2 % (Ash et al. 2013). Also, a cartridge casing production supports to enhance zinc and copper in the environment (Plíhal 2010).

On the contrary, non-contaminated soils were evaluated at the Praslavice village on the south-west as well as at the ex-village Smilov on the north-west where the Infantry Shooting range area and Shooting range area for fighting vehicles are placed. Surrounds to Barnov city, local soils are non-contaminated by studied elements. As we mentioned above the copper content is significantly distributed in the soils from Odra Hills with an average Cu – 165 mg/kg. It might have caused the last ore mining in the Barnov thus nowadays copper content is much higher than in case of soils from ECS2.

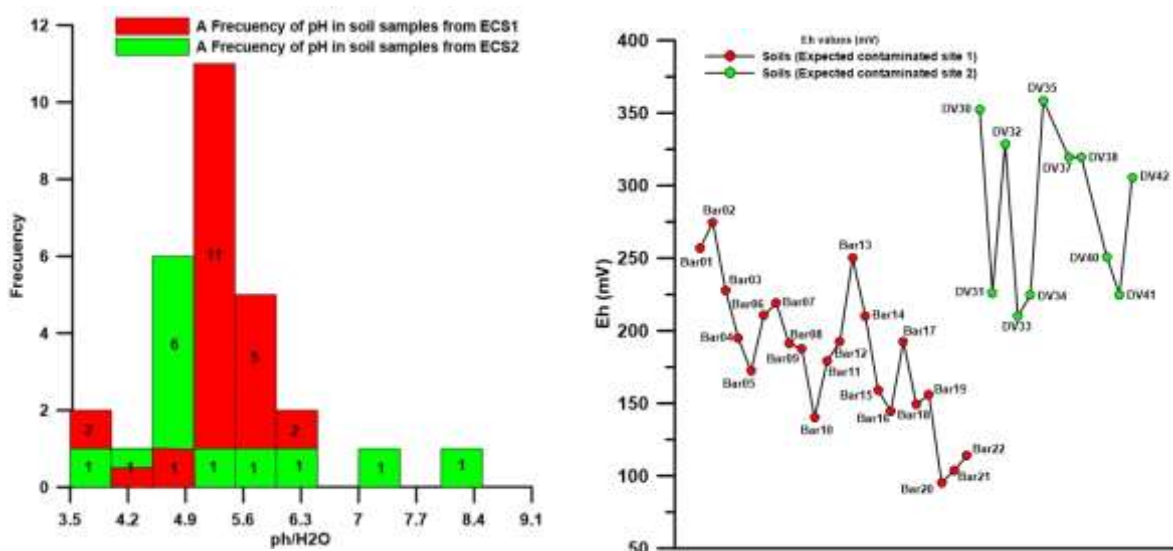
Environmental characterization of soil environment

The pH values in majority of soil samples from ECS1 ranging mostly between 5 and 6 while the soils from ECS2 tend to be a little bit more acidic (4.5–5.0). Moreover, the alkaline ph was detected at the Hand Thrown grenades (Figure 3).

There is a variability in redox potential (Eh) of soils from ECS1 and ECS2 (Figure 4). Basically, we observed decreasing in Eh values from 275 mV to 100 mV in the soils from ECS1 while in the soils from ECS2 achieved higher values (225–375 mV). Two samples DV39 (-41.11 mV) and DV36 (-450.51 mV) are not included in the table, because the reduction conditions were observed.

Fig 3 A frequency of pH values in the soil samples from ECS1 and ECS2

Fig 4 Changes in redox potential (Eh) of soils from ECS1 and ECS2



The soil process, denitrification (1) where nitrates NO_3^- are reduced using bacteria to elemental state of nitrogen N_2^+ , is going on especially in the poor-drained and low aerated soils at Eh around 200 to 400 mV (Brady 1984). According to Alloway (2013), this process typically occurs when the Eh have values between 200–400 mV. Although, at lower Eh values around 100–200 mV, Mn^{IV} oxide reduction and dissolution (2) are thought to be the common process in the soil environment (Alloway 2013). Also, Alloway (2013) reported that at pH 6 cationic and anionic forms are probably bound onto Fe and Mn oxides and metals and metalloids are firstly released unless they are bound onto Fe and Mn oxides.



In principle, we expect to occur soil process denitrification especially in the Odra Hill's soils where nature conditions are probably different than in case of Drahany Upland where is expected to going on Mn^{IV} oxide reduction and dissolution. These interpretations are required a caution because soils are generally porous media and biological activity and decay of organic matter influence highly on redox potential (Sposito 2008, Kabata-Pendias 2001).

Heavy metal mobility is patterned on definite environmental conditions (pH and Eh). When pH is more acidic and Eh more oxidative, we could expect increasing in zinc, lead and copper mobilization (Siegel 2002) although copper is accumulated mostly in the top horizons thus is rather immobile (Kabata-Pendias 2009). There is a need to pay attention to heavy metals bounding because, for example copper tends to accumulate itself onto suspended organic matter (SOM), clay minerals and Mn-Fe oxohydroxides.

According to results we could expect moderate zinc and lead mobilization in the soils from Odra Hills. Previous study showed quite good zinc and lead mobility in the Drahany Upland. We became conscious of lead and zinc bounding onto Fe and Mn oxo-hydroxides, representing reducible fraction. The experiment showed also significant arsenic and copper immobility (Voros et al. 2015).

According to pH/H₂O and Eh we can claim the zinc, copper and lead would appear to be more mobile in the soils from Drahany Upland while the arsenic would seem to be more mobile in the soils from Odra Hills because arsenic mobility increases when Eh values become more reducing and pH more alkaline (Hooda 2010). Arsenic content was higher in the soils from Odra Hills and it may also be considered an anthropological source.

CONCLUSION

Rate of soil contamination has been evaluated. We conclude that soils from Infantry shooting range in ECS1 and ECS2 and Throwing of Hand grenades are medium contaminated by arsenic, lead, zinc and copper. The probably source of copper and lead in the anthropogenic-

changed landscapes come from ammunition (Plíhal 2010, Ash et al. 2013). Except of Infantry Shooting ranges and Throwing of Hand grenades, human activity like a shooting do not significantly distribute studied elements in soils from the others anthropogenic territories which are low contaminated or non-contaminated and their contents is rather comparable with natural background in Drahaný Upland.

Expect high lead content in Odra Hills has not been proved but higher copper content is related to the natural background because these elevated contents are distributed through the whole area. We suppose to not mobilize copper in the soil environment from both areas although the arsenic could under specific conditions (low pH and low Eh) happen to mobilize. The soil media is difficult to understand all processes which are going on thus we also suppose to have an effect of denitrification process into the soil from Odra Hills while manganese oxides are reducing in the soils from Drahaný Upland. Periodic monitoring in these areas can more reveal geochemical processes in soils.

REFERENCES

- Alloway, B. J. 2013. *Heavy metals in soils, trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3rd ed., London, UK: Springer
- Ash, C., Tejnecký, V., Šebek, O., Němeček, K., Žahourová-Dubová, L., Bakardjieva, S., Drahotka, P., Drábek, O. 2013. Fractionation and distribution of risk elements in soil profiles at a czech shooting range. *Plant Soil Environment*, 59(3): 121–129.
- Brady, N. C. 1984. *The nature and properties of soils*. 9th ed., New York, USA: Macmillan Publishing Company.
- Demek, J. – Mackovčín, P. – Balatka, B. – Buček, A. – Cibulková, P. – Culek, M. – Čermák, P. – Dobiáš, D. – Havlíček, M. – Hrádek, M. – Kirchner, K. – Lacina, J. – Pánek, T. – Slavík, P. – Vašátko, J. (2006): *Hory a nížiny, zeměpisný lexikon ČR. – Agentura ochrany přírody a krajiny ČR. Praha.*
- Geršl, M., Knésl, I. 2009. Validace terénního rentgen-fluorescenčního spektrometru pro potřeby analýz půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty. *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 16: 126-130.
- Gottvald, B. 1980. Obsahy Ag v jesenických ložiskách polymetalů. In *Resortní konference k zabezpečení úkolů 7. pětiletky*. ČGÚ Praha. pp.117-120.
- Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed., Florida, USA: CRC Press.
- Kalvoda, J., Melichar, R. (1999): Paleozoic sediments of the Drahaný Upland. *Geolines*, vol. 8., 88-90
- Losert, J. 1957. *Ložiska a výskyty oloveno-zinkových rud v severomoravském kulmu, v okolí Hrabůvky*. 1. vyd., Praha: Academia nakl. Československé akademie věd.
- Mísař, Z., Dudek, A., Havlena, V., Weiss, J. 1983. *Geologie ČSSR. 1. Český masív*. 1. vyd., Praha: Státní pedagogické nakladatelství.
- Plíhal, B. 2010. *Muniční komplety III: ekologie v oblasti munice, likvidace munice a výbušnin*. 1. vyd., Brno: Univerzita obrany.
- Siegel, F. R. 2002. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. 1st ed., New York, USA: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sposito, 2008. *Chemistry of soils*.
- ÚNMZ. 2011. *Kvalita půdy–stanovení pH*. ČSN ISO 10390. Praha. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- Vöröš, D., Geršlová, E., Geršl, M., Zeman, J. 2015. The Distribution and Mobility of Heavy Metals from Drahaný Upland. In *Proceedings of International PhD Students Conference MendelNet 2015*. Brno, Czech Republic, 11-12 November, Brno: Mendel University in Brno, Faculty of Agronomy, pp. 604–609.

