

**Mendelova univerzita v Brně**

Lesnická a dřevařská fakulta

Ústav geologie a pedologie

**Geochemická charakteristika půdního prostředí se zaměřením na  
kontaminaci lesních půd podél vybraných silničních komunikací**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**2016**

**Bc. Jan Petr**

## **Zadání práce**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou prací na téma: "Geochemická charakteristika půdního prostředí se zaměřením na kontaminaci lesních půd podél vybraných silničních komunikací" zpracoval sám a uvedl všechny použité prameny. Souhlasím, aby moje diplomová práce byla zveřejněna v souladu s § 47b Zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a uložena v knihovně Mendelovy univerzity v Brně, zpřístupněna ke studijním účelům ve shodě s Vyhláškou rektora Mendelovy univerzity o archivaci elektronické podoby závěrečných prací.

Autor kvalifikační práce se dále zavazuje, že před sepsáním licenční smlouvy o využití autorských práv díla s jinou osobou (subjektem) si vyžádá písemné stanovisko univerzity o tom, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými vztahy univerzity a zavazuje se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla dle řádné kalkulace.

V Brně dne .....

.....

Bc. Jan Petr

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce, doc. Mgr. Jindřichu Kynickému, Ph.D., za obrovskou ochotu, vstřícnost a věnovaný čas při její tvorbě.

**Jméno:**

Jan Petr

**Název:**

Geochemická charakteristika půdního prostředí se zaměřením na kontaminaci lesních půd podél vybraných silničních komunikací

**Abstrakt:**

Pomocí XRF analýzy se zjišťovalo prvkové složení sedmnácti odebraných vzorků z okolí Vírské a Brněnské přehrady. Vzorky byly odebrány z míst s důrazem na rozdílnoť intenzity dopravy. Po analyzování výsledků byly v odebraných vzorcích nalezeny tři z jedenácti rizikových prvků, mezi které patří arsen (*As*), olovo (*Pb*) a zinek (*Zn*), kde k posouzení jejich koncentrací byla použita vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb. Limity dané touto vyhláškou byly překročeny ve dvou případech u arsenu (*As*) a zinku (*Zn*). Nicméně po statistickém šetření nebyla s dostatečnou průkazností objevena spojitost mezi intenzitou dopravy a zvýšenou koncentrací rizikových prvků v půdě.

**Klíčová slova:**

Rizikové prvky, těžké kovy, XRF

**Name:**

Jan Petr

**Title:**

Geochemical analysis of soil environment with a focus on forest soil pollution along selected roads

**Abstract:**

There was investigation of elemental composition through XRF analysis. Seventeen samples were collected from around Vír and Brno dam. Samples were taken from sites with emphasis on the difference in traffic density. After analyzing the samples three of the eleven risk elements were found, including arsenic (*As*), lead (*Pb*) and zinc (*Zn*). Contamination level was compared with limits given by Czech Ministry of the Environment. Two samples showed increased limits in contamination, arsenic (*As*) and zinc (*Zn*). However, after statistical investigation there was not discovered a link between traffic volume and increased concentration of risk elements in the soil.

**Keywords:**

Risk elements, heavy metals, XRF

# Obsah

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2 CÍL</b> .....	<b>9</b>
<b>3 PROBLEMATIKA RIZIKOVÝCH PRVKŮ A KONTAMINACE PŮD</b> .....	<b>10</b>
3.1 Základní pojmy .....	10
3.2 Kontaminace půd .....	12
3.2.1 Základní problémy.....	12
3.2.2 Vstupy kontaminantů do půdy.....	13
3.3 Rizikové prvky .....	15
3.3.1 Základní problémy.....	15
3.3.2 Legislativní opatření.....	16
3.3.3 Maximální přípustné koncentrace rizikových prvků v půdě .....	16
3.3.4 Charakteristika rizikových prvků .....	20
3.4 Silniční doprava zdrojem rizikových prvků.....	31
3.4.1 Zdroje znečištění .....	31
3.4.2 Šíření znečištění do okolí .....	33
<b>4 XRF ANALÝZA A JEJÍ SROVNÁNÍ S OSTATNÍMI METODAMI</b> .....	<b>35</b>
4.1 XRF analýza.....	35
4.1.1 Princip fungování XRF analýzy .....	35
4.1.2 Faktory ovlivňující XRF analýzu .....	37
4.1.3 Příprava vzorků .....	39
4.2 Ostatní metody .....	41
4.2.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)..	41
4.2.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).....	41
4.2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS).....	41

4.2.4 Neutronová aktivační analýza (NAA) .....	42
4.2.5 D. C. agon plazma multielementární atomová emisní spektrometrie (DCP-MAES).....	42
4.2.6 Atomová absorpční spektrometrie (AAS) .....	42
<b>5 METODIKA .....</b>	<b>43</b>
5.1 Způsob výběru lokalit pro odběr vzorků .....	43
5.2 Odběr a zpracování vzorků .....	44
5.3 XRF analýza.....	45
5.4 Způsob vyhodnocení vzorků .....	47
<b>6 VÝSLEDKY .....</b>	<b>48</b>
6.1 Rizikové prvky .....	48
6.1.1 Rizikové prvky v půdě.....	48
6.1.2 Rizikové prvky v listech.....	52
6.2 Makro- a mikroprvky .....	54
6.2.1 Zastoupení makroprvků v půdních vzorcích .....	54
6.2.2 Zastoupení mikroprvků v půdních vzorcích.....	55
<b>7 DISKUSE .....</b>	<b>56</b>
<b>8 ZÁVĚR .....</b>	<b>60</b>
<b>9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>61</b>
<b>10 SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>71</b>
<b>11 SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>72</b>
<b>12 SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>73</b>
<b>13 SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>74</b>

# 1 ÚVOD

Les a půda neodmyslitelně patří k sobě. Představují nezbytný prvek krajiny. Spolu jsou základem lesního ekosystému, jenž má dopad na kvalitu života člověka. Ten naopak vystavuje tento ekosystém civilizačnímu tlaku v důsledku aktuálních potřeb společnosti, což má za následek jeho degradaci skrze kontaminaci jedné, či všech jeho složek – pedosféry, hydrosféry, biosféry a z části i atmosféry. Kde například při letném pohledu do poměrně nedávné minulosti, 20. století, lze narazit na několik stresorů, jež měly vliv na lesní ekosystémy nejen v České republice, ale i ve světě. Příkladem z biosféry může být změna druhové a prostorové skladby dřevin za účelem uspokojit stoupající poptávku po dřevě. Z atmosféry pak imisní zatížení v druhé polovině 20. století, což mělo za následek velkoplošné odumírání lesů, především tedy v pohraničních pohořích Německa, Polska a České republiky (Krušné hory, Jizerské hory, Krkonoše a Orlické hory). A nakonec z pedosféry, kde vlivem zdokonalování technologií v oblasti mechanizace těžby a hlavně dopravy, došlo k nadbytečnému vnášení dusíkatých sloučenin a řady dalších polutantů, tedy tzv. rizikových prvků, do prostředí.

A zde vyvstává problém, kde ačkoliv je půda jednou z hlavních složek životního prostředí, tak hodnocení její kontaminace je markantně opožděno při srovnání s ochranou vody či ovzduší, se kterými je ve velmi úzkém vztahu. Což znamená, že v České republice, stejně tak jako jinde ve světě, se nenachází žádný zákon, jenž by komplexně chránil veškeré půdy (Němeček et al., 2010).



## **2 CÍL**

Cílem této diplomové práce s názvem „Geochemická charakteristika půdního prostředí se zaměřením na kontaminaci lesních půd podél vybraných silničních komunikací“ je porozumění vztahu mezi půdou a její kontaminací rizikovými prvky skrze silniční dopravu na zkoumaných lokalitách (Brněnská a Vířská přehrada). Kde je snahou najít spojitost mezi zvyšující se intenzitou dopravy a s tím i rostoucí koncentrací rizikových prvků v půdě.

## **3 PROBLEMATIKA RIZIKOVÝCH PRVKŮ A KONTAMINACE PŮD**

### **3.1 Základní pojmy**

Před ponořením se do tématu je potřeba pro začátek vysvětlit několik základních pojmů, jež se týkají studované problematiky:

#### **Kontaminace**

Kontaminace půdy je zapříčiněna zvýšením koncentrací jednotlivých látek v jejich prostředí a tím překročení jejich přirozených požadových hodnot, často v důsledku antropogenní činnosti (např. používání pesticidů, vypouštění průmyslových odpadů do vody či půd atd.), (Potential pollutants, 2016).

#### **Kontaminant**

Kontaminantem je znečišťující látka, tedy chemická sloučenina, nebo mikroorganismy včetně jejich metabolitů či radioaktivní látky. V chemii potravin se tento termín používá pro znečišťující cizorodé látky. Kontaminanty, při pohledu na vztah půda – voda – ovzduší, jsou i látky, jež v půdě vznikají a jsou tak rizikem pro další ekologické složky:  $\text{NO}_3$  – zvláště pro vodu či biosféru,  $\text{CH}_4$  pro atmosféru (narušení vrstvy ozónu) či  $\text{CO}_2$  při zrychleném postupu mineralizačních procesů, kdy došlo k markantnímu narušení rovnovážného procesu (např. zemědělské přivlastňování lesů), (Kalač et al, 2010; Němeček et al, 2010).

#### **Polutant**

Polutant je lidskou činností vytvořená látka v plynném, kapalném či pevném skupenství, jenž má za určitých koncentrací a v jisté délce působení negativní vliv na živé organismy či ekosystém. Škodlivost polutantu může být chronická či akutní a závisí na souhře různých faktorů. Rozdíl mezi polutantem a kontaminantem je tak minimální, že se často užívá obou pojmů současně při charakteristice specifické látky nebo skupiny látek (Hrudová, [b.r.]; Kalač et al., 2010).

#### **Škodlivina**

Škodlivina je obecný termín pro látku, která při styku s lidským organismem může zapříčinit vyvolání nemoci či odchylky od zdravotního stavu. Takto může působit různě dlouho, ať už pouze po dobu její expozice, nebo naopak i po mnohem delší

časový úsek, který může ovlivnit jak současné, tak i následující generace (Kalač et al. 2010).

### **Těžké kovy**

Těžké kovy patří do skupiny škodlivých anorganických látek a v periodické tabulce zabírají pozici mezi mědí a olovem a mají hustotu vyšší než  $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Někteří autoři mezi ně řadí jak kovy opravdu „těžké“ (*Hg, Cu, Pb*), tak ale i jiné (*Be, Ba, Al*). Dále pak i polokovy (*As, Se, Te, Tl*) nebo dokonce nekovy (*B, Cl, S*). Některé těžké kovy jsou pro živé organismy nezbytné (*Fe, Cu, Zn*), jiné jsou ve vyšších nebo dokonce i všech koncentracích toxické (*Pb, Hg, Cd*), (Ulbrichová, [b.r.]).

Cibulka (1991) do těžkých kovů řadí následující prvky: *La, Ce, Pr, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te*.

### **Rizikové prvky**

Do kategorie rizikových prvků spadají těžké kovy nebo také toxické kovy, pro které jsou stanovovány nejvyšší přípustné koncentrace. Tyto limity představují koncentrace prvků, které mohou způsobit poruchy některých půdních funkcí či nadměrný transfer těchto prvků do rostlin a jejich následné začlenění do potravního řetězce a tím ohrozit zdraví či život člověka. V České republice jsou tyto prvky uzákoněny vyhláškou MŽP č. 13/1994 Sb., jež definuje rizikové prvky a jejich maximální přípustné koncentrace (Beneš, 1993; vyhl. MŽP č. 13/1994).

Rizikovými prvky podle vyhlášky tedy jsou: *As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn*.

### **Hranice pozad'ových hodnot**

Hranice pozad'ových hodnot jsou limitní hodnoty rizikových prvků u obecně nezatížených půd, po jejichž překročení se považuje půda za kontaminovanou (nepočítaje geochemické anomálie), (Beneš, 1993).

## 3.2 Kontaminace půd

Půda, jakožto složka životního prostředí, utváří společně s dalšími složkami, jako jsou geosféra, atmosféra, hydrosféra a biosféra, funkční celek nazývaný ekosystém. Pro jednotlivé ekosystémy je kontaminace půd hrozbou především z hlediska narušení jejich funkcí, případně i zdraví rostlin, živočichů a člověka. Dále to může vést ke ztrátě půdní úrodnosti a tím i ke ztrátám na výnosech. Proto by zamezení kontaminace mělo být jednou z priorit při současném i budoucím dlouhodobém užívání půd (Jandák et al., 2001; Kontaminace, 2014).

### 3.2.1 Základní problémy

Jedním z největších problémů současné doby v rámci ochrany půdy je její kontaminace, kde úroveň jejího hodnocení je výrazně opožděná jak za ochranou vody, tak i ovzduší, s nimiž je v úzkém vztahu.

Němeček et al. (2010) o výše zmíněném píše toto:

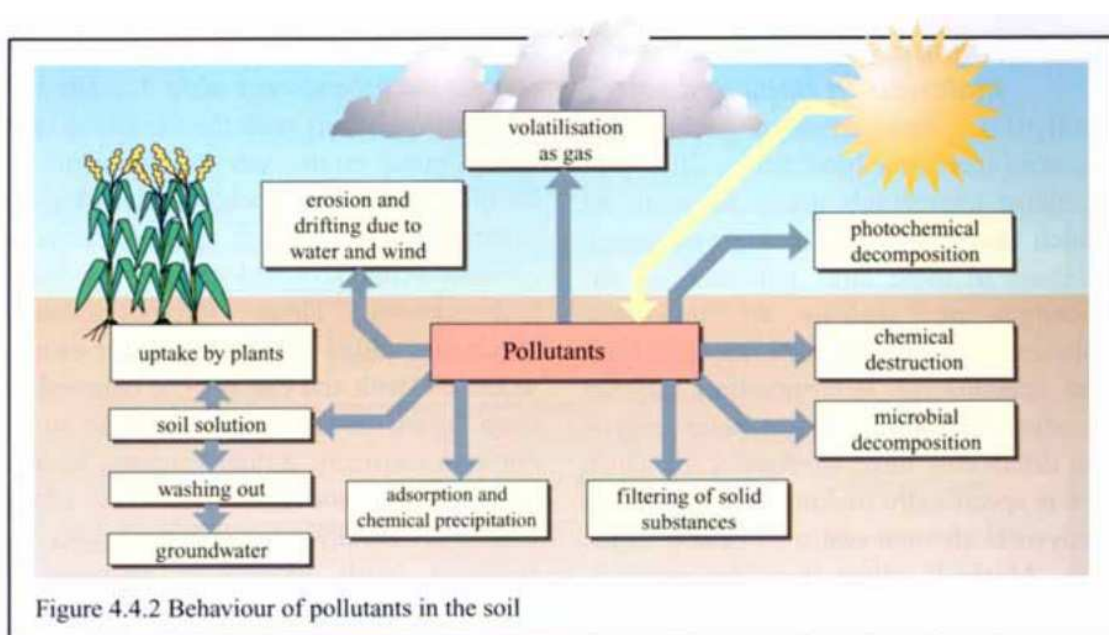
„Specifické rysy ochrany půdy před kontaminací a vypořádání se s již kontaminovanými půdami, ve srovnání s ostatními médii jsou tyto skutečnosti:

- Půda je fixována k zemskému povrchu
- Půda představuje heterogenní anizotropní tělo
- Půda je pufrovaný systém, negativní působení půdy na člověka je méně patrné než u vody či ovzduší
- Negativní dopady vstupů do půdy jsou dlouhodobé
- Stanovení kritických hodnot koncentrace a mobility látek podle transferových cest je velmi složité

Dále na rozdíl od dalších ekologických médií nelze kontaminaci půd indikovat jedinou hodnotou celkového obsahu škodlivin (resp. průměry a maximy) a nelze ji ani indikovat frakčním složením (u stopových prvků). Kromě tohoto je pak potřeba rozlišovat konkrétně doložený stav degradace půdy, zda jde o kontaminaci půdy či o její zranitelnost, resp. citlivost, pufrční schopnost půdy vůči vstupu polutantů.“

### 3.2.2 Vstupy kontaminantů do půdy

Aby se s kontaminací půdy dalo účinně bojovat, je zapotřebí prvně pochopit jakým způsobem se kontaminanty do půdy dostávají a jaké je vůbec jejich množství. Dalším problémem jsou i staré zátěže, obsahující vysoké množství koncentrace polutantů, jež vznikly povětšinou průmyslovou činností v době, kdy zákony o asanaci ještě neexistovaly (Němeček et al., 2010).



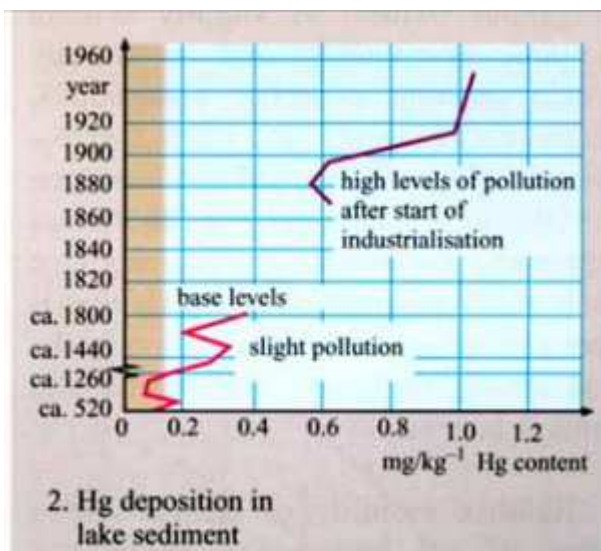
Obr. 3.2.2.1: Chování polutantů v půdě (převzato z Holoubek, [b.r.] )

Podle Němeček et al. (2010) se kontaminanty do půd dostávají či dostávaly těmito cestami:

1. „Imise oxidů S a N a persistentních kontaminantů, v důsledku nekontrolovaných emisí, jež vznikají při spalování organických látek a důsledkem další průmyslové činnosti a rozmáhající se dopravy
2. Aplikace čistírenských kalů a jiných odpadních látek recyklovatelných v půdě vzhledem ke zvýšenému C, N, Ca, Mg a jiných živin nebo s meliorační působností

3. Zápavy v oblastech fluvizemí, především na častěji zaplavovaných nejnižších terasách, které byly zanášeny kontaminanty v důsledku jakékoliv absence či nedostatečné funkce ČOV
4. Závlahy znečištěnou říční vodou, zejména na písčitých půdách vysokých říčních teras
5. Aplikace pesticidů s persistentními parametry (v současnosti již zakázaných)
6. Hnojení půdy minerálními průmyslovými hnojivy či komposty s příměsí kontaminantů
7. Převrstvení půd stavebními odpady či vytvoření antroposolů z navrstvených materiálů
8. Deponia odpadů bez provedení následných rekultivací včetně zabránění emise  $\text{CH}_4$
9. Havárie, jež znamenají rychlé a výrazné znečištění půd
10. Přírodní jevy (Vulkanická činnost, sesuv půdy aj.)“

I když výše zmíněné vstupy kontaminantů do půd, vyjma havárií, zaznamenávají dlouhodobou historii, tak je i velmi významná extrémní historická kontaminace velkých rozsahů nazývaná Altlasten, jež se dosahovalo ve městech a oblastech industrializace. (Němeček et al., 2010)



Obr. 3.2.2.2: Depozice rtuti v jezerních sedimentech (převzato z Holoubek, [b.r.] )

### 3.3 Rizikové prvky

Rizikové prvky, jak o nich mluví vyhl. MŽP č. 13/1994 Sb., jsou zastoupeny těžkými kovy (taktéž označovaných toxické), ale také nekovy. Patří mezi ně následující prvky: *As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn*.

Nejnebezpečnější fyto toxický prvek je *Ni*.

Nejnebezpečnější zoo- a humanotoxické prvky jsou *Cd, Hg a Pb*.

#### 3.3.1 Základní problémy

Rizikové prvky vstupují do ekosystému dvěma základními cestami – antropogenní (což je na základě činností člověka) a geogenní (při zvětrávání matečné horniny). Tu ale narážíme na problém, kdy je nutné rozlišit, zda se jedná o přirozený výskyt rizikových prvků a kdy za to může člověk. Tímto se zabýval Němeček et al. (2010), kde na základě určitých postupů vyhodnotil antropogenní a geogenní zátěže v nejvíce zatížených oblastech ve srovnání k „čistým“ oblastem.

Tab. 3.3.1.1 Antropogenní a geogenní zátěže půd v kritických oblastech ČR (% vzorků, jež přesahují limit kontaminace rizikovými prvky), (Němeček et al., 2010)

	počet vzorků	As		Be		Cd		Co		Cr	
		A	G	A	G	A	G	A	G	A	G
imisiálně čisté oblasti	48	0	6	0	12	0	0	0	0	0	8
severní Čechy těžba (hnědé uhlí), elektrárny, chemie	138	25	19	26	20	17	4	0	10	0	20
severozápadní Čechy, těžba uhlí, chem. prům.	54	4	54	5	33	24	0	0	2	0	7
severní Morava těžba (černé uhlí), koksárny, metalurgie	33	6	0	0	0	25	5	0	0	6	0
dopravní zátěž praha	39	0	0	0	0	36	0	0	0	0	0
spodní záplavové terasy řek - průmysl	33	7	0	29	0	93	0	7	0	31	0

Pozn.: A – antropogenní zátěž; G – geogenní zátěž

### 3.3.2 Legislativní opatření

I když se problematika kontaminace půd významně rozvíjela posledních 30 až 40 let, tak v České republice (ale i ve světě) neexistuje žádný komplexní zákon na ochranu veškerých půd (Němeček et al., 2010).

V současnosti platí několik legislativních opatření na ochranu půd:

- Zákon č. 334/1992 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu
- Vyhláška č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu (např. vymezení limitů obsahů rizikových prvků a látek)
- Vyhláška č. 48/2011 Sb., o stanovení tříd ochrany
- Vyhláška č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě (společná vyhláška Ministerstva zemědělství a Ministerstva životního prostředí podle zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech)
- Vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva (krom jiného rizikové prvky a jejich limitní hodnoty v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech)
- Vyhláška č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě (prováděcí předpis k zákonu č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů)
- Nařízení vlády 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity, podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší

Krom výše zmíněného probíhají v současné době v EU jednání k přípravě Rámcové směrnice k ochraně půdy (Ochrana půdy, 2016; Předpis 350/2002 Sb.).

### 3.3.3 Maximální přípustné koncentrace rizikových prvků v půdě

První hodnoty maximálních koncentrací rizikových prvků v půdě byly stanoveny k bezrizikovému použití kalů do půdy a byly vyjádřeny jednou hodnotou pro jednotlivé prvky v půdě s pH > 6,5. Ve světě byly tyto hodnoty tedy víceméně vymezeny empiricky jako pseudototální obsahy výluhem v lučavce královské (*aqua regia*)



a postupně se začaly používat jako limitní hodnoty, kde bylo cílem chránit potravní řetězec (Eikmann et Kloke, 1991; Němeček et al., 2010).

V nynější době platí v České republice vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb., jež stanovuje maximální přípustné koncentrace rizikových prvků v zemědělských půdách a to právě jak ve výluhu lučavky královské, tak i výluhu 2M HNO<sub>3</sub>.

Tab. 3.3.3.1 Maximální přípustné hodnoty rizikových prvků v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu (Vyhl. MŽP č. 13/1994 Sb.)

Prvky	Výluh 2 M HNO <sub>3</sub>		Celkový obsah (rozklad lučavkou královskou)	
	Lehké půdy (mg. kg <sup>-1</sup> )	Ostatní půdy (mg. kg <sup>-1</sup> )	Lehké půdy (mg. kg <sup>-1</sup> )	Ostatní půdy (mg. kg <sup>-1</sup> )
As	4,5	4,5	30	30
Be	2	2	7	7
Cd	0,4	1	0,4	1
Co	10	25	25	50
Cr	40	40	100	200
Cu	30	50	60	100
Hg	-	-	0,6	0,8
Mo	5	5	5	5
Ni	15	25	60	80
Pb	50	70	100	140
V	20	50	150	220
Zn	50	100	130	200

Chceme-li ale zjišťovat kontaminaci rizikových prvků v půdě, je třeba brát na vědomí, že na rozdíl od jiných polutantů, mohou být obsaženy v půdě přirozeně v tzv. pozadových hodnotách. Zjišťování těchto hodnot zkoumala řada autorů (Kulíková et al., 1989; Gotvaldová 1993; Beneš, 1993; Němeček et al. 2010; Kabata-Pendias, 2011) a některé jejich výsledky jsou zobrazeny v následujících tabulkách.

Tab. 3.3.3.2 *Požadové hodnoty rizikových prvků (svrchní hranice variability) v holorganických horizontech lesních půd (Němeček et al., 2010)*

Prvky	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Ti	Zn
<b>Horizonty</b>									
<b>ČR mg. kg-1 ÚKZÚZ Brno Fiala</b>									
L	-	0,9	23,3	18	-	-	75	-	118
F	-	1,11	26,1	25,2	-	-	143	-	141
H	-	1,24	46,6	37,4	-	-	283	-	151
<b>ČR mg. kg-1 Českomoravská vysočina ÚKZÚZ Brno Reininger</b>									
O	-	0,53	31,6	18,1	-	-	124	-	65
<b>SRN mg. kg-1 (nediferencováno podle substrátu)</b>									
O	5-	0,5	20-	20-	0,2	20-	50	0,5	80
	15	1,5	50	50	0,3	30	150	1	150
<b>SRN mg. dm-3</b>									
O	3	0,2	6	6	0,2	4,5	39	0,1	26

Tab. 3.3.3.3 *Požadové hodnoty rizikových prvků v České republice a ve světě (Kabata-Pendias, 2011; Gotvaldová, 1993; Beneš, 1993)*

Prvky	Hranice požadových hodnot v ČR		Průměr požadových hodnot	
	Lehké půdy (mg. kg-1)	Ostatní půdy (mg. kg-1)	ČR (mg. kg-1)	Svět (mg. kg-1)
As	10	20	7	6,83
Cd	0,3	0,4	0,17	0,41
Co	16	25	15,2	11,3
Cr	85	200	73	59,5
Cu	45	70	26,4	38,9
Hg	0,3	0,4	0,2	0,07
Mo	0,8	0,8	1	1,1
Ni	40	80	30	29
Pb	50	70	40	27
V	150	220	96	129
Zn	90	100	78	70

Poslední tabulka 3.3.3.4 pak srovnává limitní koncentrace rizikových prvků v České republice s dalšími vybranými zeměmi.

Tab. 3.3.3.4 *Přehled limitních hodnot rizikových prvků (mg. kg<sup>-1</sup>) v České Republice a dalších vybraných zemích (upraveno dle vyhl. MŽP 13/1994 Sb.; Rozh. MZ SR č. 531/1994-540; Šarapatka et Bedrna., 2002)*

Česká republika					Velká Británie	Francie	Kanada	Maďarsko	Německo	Nizozemí	CEC	Slovenská Republika (suché půdy)			Švýcarsko (výluh vysušené půdy v HNO <sub>3</sub> )	
Prvky	Výluh 2M HNO <sub>3</sub> (limitní)		Celkový obsah, limitní (lučavka královská)		Limitní	Limitní	Limitní	Limitní	Limitní	Limitní	Limitní	Pozad'ové (průměr)	Kontaminační	Asanační	Pozad'ové	Limitní
	Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy												
As	4,5	4,5	30	30	10	-	15	7	-	2	-	19	30	50	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	1000	2000	-	-
Be	2	2	7	7	-	-	-	-	-	-	-	3	20	30	-	-
Cd	0,4	1	0,4	1	3	5,4	4	1	3	2	1,3	0,8	5	20	0,1	0,8
Co	10	25	25	50	-	-	-	-	-	-	-	20	50	300	1-0	25
Cr	40	40	100	200	600	360	-	-	100	100	50-300	130	250	800	2-50	75
Cu	30	50	60	100	-	-	-	-	-	-	-	36	100	500	1-20	50
Hg	-	-	0,6	0,8	1	2,7	1	1	2	2	-	0,3	2	10	0,1	0,8
Mo	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-	1	40	200	1-5	5
Ni	15	25	60	80	75	60	36	50	50	20	30-75	35	100	500	12-40	50
Pb	50	70	100	140	250	210	100	100	100	100	50-140	85	150	600	0,1-20	50
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	5	20	-	-
Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	50	300	-	-
V	20	50	150	220	-	-	-	-	-	-	-	120	200	500	-	-
Zn	50	100	130	200	300	750	370	-	300	400	150-300	140	500	3000	20-100	200

(Pozn.: limitní hodnoty v ČR (vyhl. MŽP 13/1994 Sb.); limitní hodnoty ve Velké Británii, Francii, Kanadě, Maďarsku, Německu, Nizozemí, CEC a Švýcarsku (Šarapatka et Bedrna. 2002); hodnoty rizikových prvků na Slovensku (Rozh. MZ SR č. 531/1994-540))

### 3.3.4 Charakteristika rizikových prvků

#### 3.3.4.1 Arsen (As)

Arsen spadá do polokovů je šedě zbarvený, v periodické tabulce prvků se nachází v V. skupině. Jeho nejznámější formou je sulfid arsenitý ( $As_2S_3$ ). Nicméně v zemské kůře je zastoupen minimálně se svou koncentrací cca. 1,5-3,0 ppm. I tak ale tvoří jednu ze složek některých minerálů, jež jsou rozšířené po celém světě, např. realgar ( $As_4S_4$ ), auripigment ( $As_2S_3$ ) a arsenolit ( $As_2O_3$ ), dále jsou to arsenidy a sulfidy *Fe*, *Co* a *Ni*. Na rozdíl od ostatních rizikových prvků se vyznačuje nízkou pozitivní závislostí mobility na pH. Má zoo- a humanotoxické účinky, při zvýšené zátěži i fyto toxické (Piskač, 2004; Němeček et al., 2010).

I přes malé zastoupení arsenu v zemské kůře se člověk denně vystavuje jistým dávkám tohoto prvku (hlavně z potravy - 25 až 50 ug/den, nižší dávky z pitné vody či vzduchu). Dále se může vyskytovat ve zvýšené koncentraci, avšak méně toxické formě, u některých jedlých ryb či mušlí. Arsen je ve všech látkách toxický, jedinou výjimkou je elementární *As* a velmi málo rozpustný  $As_2S_3$ . Dobře rozpustné (toxičtější) sloučeniny  $As^{5+}$  se absorbují sliznicemi, kůží se spíše absorbují tukem rozpustné  $As^{3+}$  sloučeniny. Tělo savců dokáže odbourat vstřebané anorganické sloučeniny *As* methylací a následně ho vyloučit močí, z tohoto důvodu se v těle neakumuluje. Při vysoké a náhle expozici *As* (nad 60 ppm) dochází k poškození buněk nervového systému, jater, ledvin, žaludku, střev a pokožky (Piskač, 2004).

Do životního prostředí vstupuje arsen přirozenou cestou skrze vulkanickou činnost, půdní erozi, lesní požáry a řadu dalších přírodních procesů. V porovnání s přirozenou cestou se ale většina arsenu do ekosystému dostává díky antropogenní činnosti spalováním fosilních paliv, kovozpracujícím průmyslem, výrobou barviv, v zemědělství aplikací některých hnojiv, insekticidů či herbicidů, v lesnictví skrze ochranné prostředky na dřevo, nebo skrze textilní a sklářský průmysl. Dalším velkým zdrojem arsenu mohou být důlní vody nebo výluh elektrárenských popílků. A jelikož je arsen v doprovodu fosforu, je možné ho najít i v odpadních vodách (Kafka et Punčochářová, 2002; Arnika, 2014).

Zastoupení arsenu v půdě je rozmanité, závisí na typu matečné horniny a stupni kontaminace. Nekontaminované půdy mají podle Piskač (2004) koncentrace v rozmezí

2-10 mg · kg<sup>-1</sup>, podle Pavliková et al. (2007) pak 0,1-40 mg · kg<sup>-1</sup>. V ornících ČR jsou pak pozadové hodnoty podle Němeček et al. (2010) 10–30 mg · kg<sup>-1</sup>.

Koncentrace arsenu v rostlinách se pohybuje v rozmezí 0,01-1 mg · kg<sup>-1</sup>. Při koncentraci 3-10 mg · kg<sup>-1</sup> pak působí fytotoxicky (Otones et al., 2011).

#### 3.3.4.2 Kadmium (*Cd*)

Kadmium je chalkofilní kov stříbřité barvy. V přírodě se vyskytuje pouze vzácně, nachází se v doprovodu zinečnatých rud, ze kterých se také vyrábí. Koncentrace tohoto prvku v zemské kůře se pohybuje kolem 0,16 mg · kg<sup>-1</sup>. Dokáže reagovat se sírou, halogeny a různými nekovy. Ve sloučeninách, které jsou mimořádně toxické, se vyskytuje s oxidačním číslem <sup>2+</sup>. Tento prvek je také nebezpečný z toho hlediska, že ve stylu olova a rtuti dokáže vytvářet organické sloučeniny a je tak schopný inhibovat enzymy pomocí navázání se na jejich –SH skupiny cysteinových zbytků. Dále dokáže inhibovat enzymy, jejichž součástí je *Zn*, tím, že převezme místo tohoto atomu v molekule. Z tohoto důvodu je vysoce zoo- a humanotoxický (fytotoxicity je způsobena jen v extrémních zátěžích těch nejzranitelnějších kryptopodzolů). Mobilita tohoto prvku v půdě je úzce spjata s pH půdy, množstvím rozpustného kadmia a množstvím jílových částic. Koncentrace a mobilita prvku se se vzrůstajícím pH a množstvím organického materiálu snižuje (*Cd* se sráží na nerozpustné *CdCO<sub>3</sub>*), (Piskač, 2004; Arnika, 2014; Němeček et al., 2010).

Kadmium je pro člověka vysoce nebezpečné. Příjem tohoto prvku po dlouhou dobu i ve velmi malých dávkách může způsobit selhání ledvin, mimo to se akumuluje i v játrech a může způsobit onemocnění plic či poškodit varlata. Tělo se zbavuje tohoto prvku močí, ačkoliv tento způsob je velmi pomalý. A to proto, že převážné množství *Cd* je situováno přímo ve tkáních, kde se váže na různé sloučeniny, např. metallothionein (Piskač, 2004; Kafka et Punčochářová, 2002).

Hlavním zdrojem kadmia je antropogenní činnost. Do ovzduší uniká z důvodů spalování fosilních paliv, kouření, spalování odpadů, z dolů či rafinérií. Do vody a půdy se dostává v zemědělství používáním fosfátových hnojiv, pesticidů, dále odpadními vodami, jak z domácností, tak z průmyslu. Stejně tak jsou zdroji znečištění vod a půd

kadmiem jeho úniky z provozů v nakládání s nebezpečnými odpady (Ďurža et Khun, 2002; Kafka et Punčochářová, 2002; Arnika, 2014).

Zastoupení kadmia v půdě je opět závislé na typu matečné horniny a stupni kontaminace. Pozad'ové hodnoty v ČR jsou podle Gotvaldová (1993) v rozmezí 0,3–0,4 mg · kg<sup>-1</sup>, Němeček et al. (2010) uvádí u orníc v ČR rozmezí 0,3–0,5 mg · kg<sup>-1</sup>, v holorganických horizontech lesních půd pak 0,9–1,24 mg · kg<sup>-1</sup>.

#### 3.3.4.3 Kobalt (Co)

Kobalt je kov stříbrolesklé barvy, jenž vykazuje vysokou pevnost, tvrdost a feromagnetické vlastnosti. Jediným přirozeně se vyskytujícím izotopem je <sup>59</sup>Co. Pokud je ve sloučeninách, tak převážně s oxidačními čísly <sup>2+</sup> a <sup>3+</sup>. Kobalt se vyskytuje ve více než dvou stech nerostech, mezi nejdůležitější patří smaltin (CoAs<sub>2</sub>), kobaltin (CoAsS) a linnéit (Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). Vyskytuje se vždy s niklem, často s mědí či olovem. Distribuce kobaltu v půdním profilu je ovlivněna mimo jiné oxidy Fe a Mn. Co se dále vyznačuje velmi nízkou mobilitou ve svahovinách bazických hornin a omezenou toxicitou (hlavně pak fytotoxicitou), (Kabata-Pendias, 2011; Němeček et al., 2010; Piskač, 2004; Arnika, 2014).

Kobalt je jednou ze složek vitamínu B12, což je koenzym řady biochemických procesů, jenž se např. podílí na vzniku červených krvinek. Je také esenciální při vývoji a růstu živočichů. Nicméně při vysoké inhalaci má negativní účinek na plíce a je tak důvodem zdravotních potíží (např. astma, pneumonie, sípání).

Antropogenní vnos kobaltu do prostředí je způsoben metalurgií, spalováním fosilních paliv, dopravou a těžbou (Ďurža et Khun, 2002; Piskač, 2004).

Ďurža et Khun (2002) uvádí průměrnou koncentraci kobaltu v půdách v rozmezí 1–50 mg · kg<sup>-1</sup>. Němeček et al. (2010) pak uvádí koncentraci kobaltu v ornících ČR v rozsahu 20–50 mg · kg<sup>-1</sup>. Kabata-Pendias (2011) mluví o celosvětovém průměru tohoto prvku s hodnotou 11,3 mg · kg<sup>-1</sup>.

#### 3.3.4.4 Chrom (Cr)

Chrom je přirozeně se vyskytující, světlý a lesklý kov. Víceméně jedinou významnější rudou, ve které se vyskytuje, je chromit ( $FeCr_2O_4$ ). Pokud se vyskytuje ve sloučeninách, tak jeho nestálejší forma je v oxidačním stavu  $Cr^{3+}$ . Chromany, sloučeniny v oxidačním stavu  $Cr^{6+}$ , jsou charakteristické silnými oxidačními účinky a jsou toxické. Z důvodu, že se dokáže silně vázat na půdní částice, se tak chrom jen minimálně dostává do podzemní vody. A pokud se ve vodě vyskytne, tak se snaží navázat na různé částice nečistot, díky kterým po určitém čase sedimentuje na dně, zde se ovšem rozpouští jen jeho zlomová část. Proto je charakteristický minimální mobilitou a jedním z nejnižších transferů do rostlin (Ďurža et Khun, 2002; Piskač, 2004; Němeček et al., 2010; Arnika, 2014).

$Cr^{3+}$  je jedním z esenciálních stopových prvků vyskytujících se u savců. Jedna ze složek GTF (glucose tolerance factor) zvyšuje efektivitu inzulínu. Pokud je chromu nedostatek, může se u organismu projevit únava, stres, ztráta váhy či redukovaná schopnost organismu odstraňovat z krve glukózu.

Vstup chromu do prostředí v důsledku lidské činnosti je následující: prachové částice uvolňované spalováním fosilních paliv ( $Cr^{3+}$ ), výrobou cementu, spalovny odpadů, spalování fosilních paliv, výfukové plyny z automobilů, jež mají katalyzátor, emise z klimatizačních chladících věží, jež používají sloučeniny Cr jakožto inhibitor koroze, při svařování oceli, v lesnictví skrze prostředky určené k ochraně dřeva, koželužnictví, textilní výroba, dále výroba barviv či pigmentů může vést k uvolnění  $Cr^{3+}$  a  $Cr^{6+}$  do vodních toků, a nakonec strojírenská a papírenská výroba (Ďurža et Khun, 2002; Kafka et Punčochářová, 2002; Piskač, 2004; Arnika, 2014).

Pozad'ové hodnoty chromu v ornících ČR jsou podle Němeček et al. (2010) 80–200  $mg \cdot kg^{-1}$ , u holorganických horizontů lesních půd dosahují hodnot 23,3–46,6  $mg \cdot kg^{-1}$ . Kabata-Pendias (2011) uvádí světový průměr 59,5  $mg \cdot kg^{-1}$ . Na Slovensku je průměr pozad'ových hodnot 130  $mg \cdot kg^{-1}$ , (Rozh. MZ SR č. 531/1994-540).

#### 3.3.4.5 Měď (Cu)

Měď je měkkým kovem načervenalé barvy. V přírodě se nachází i v čisté formě, proto je jedním z prvních kovů, které člověk objevil. Jeho nejčastější výskyt je v podobě

hydroxidů, oxidů a uhličitánů. Pokud je ve sloučeninách, tak s oxidačním číslem  $1^+$  a  $2^+$ . Ze sloučenin je asi nejznámější a nejpraktičtější síran měďnatý ( $CuSO_4$ ), neboli modrá skalice. Rudy s jeho výskytem jsou chalkopyrit ( $CuFeS_2$ ), chalkozin ( $Cu_2S$ ), kuprit ( $Cu_2O$ ) a malachit ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ). Pokud jde o rozpustnost a tím pádem i mobilitu mědi, tak je vysoce ovlivněna půdním pH, kde se zvyšujícími se hodnotami pH (7-8) mobilita klesá. Na lehkých půdách je měď hůře vyluhovatelná. Se stoupajícím počtem jílových částic se pak obecně koncentrace mědi zvyšuje. Měď má při zvýšeném obsahu a mobilitě zotoxické účinky, u vysoce zranitelných půd i fytotoxické (Ďurža et Khun, 2002; Kabata-Pendias, 2011; Němeček et al. 2010; Piskač, 2004).

Měď je esenciálním stopovým prvkem potřebným pro život. Nicméně kovová měď disponuje antibakteriálními účinky. V tělo dospělého člověka se nachází zhruba 100 mg *Cu*. Její nedostatek může vyvolat anemii, na druhou stranu při vrozené neschopnosti jí vyloučit, způsobuje Wilsonovu chorobu. Při vystavení se měděnému prachu může dojít k podráždění nosu, může ale také dráždit oči, případně může docházet ke vzniku obtíží, jako je bolest hlavy, otupělost a průjem (Piskač, 2004; Arnika, 2014).

Měď vstupuje do prostředí především antropogenně – metalurgie, umělá hnojiva a pesticidy/fungicidy, měděné dráty a elektronika, spalování fosilních paliv, medicínské přípravky, odpadní kaly či komunální skládky a další (Ďurža et Khun, 2002; Kafka et Punčochářová, 2002).

V půdách má měď světový průměr pozadřových hodnot podle Kabata-Pendias (2011)  $38,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Beneš (1993) udává průměrnou hodnotu  $26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Němeček et al. (2010) pak pro ornice v ČR píše o hodnotách v rozmezí  $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . (písek, hlíny s výraznou argiluviací) až  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (bazické až ultrabazické svahoviny). Pro holorganické horizonty lesních půd udává rozmezí  $18\text{--}37,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 3.3.4.6 Rtuť (*Hg*)

Rtuť je při pokojové teplotě stříbrobílá, lesklá a pohyblivá kapalina. V tuhém stavu je pak měkká a tažná, je nehořlavá a bez zápachu. V přírodě se vyskytuje především jako cinabarit ( $HgS$ ), livingstonit ( $HgSb_4S_8$ ), coloradoit ( $HgTe$ ), montroydit ( $HgO$ ), eugenit ( $Ag_9Hg_2$ ) či grumiplucit ( $HgBi_2S_4$ ). Spolu s ochrannými koloidy může



tvořit koloidní vodné roztoky, u kterých se vyskytují intenzivní baktericidní účinky a disponují tak mnohem nižší toxicitou než rozpustné rtuťnaté soli. Při pokojové teplotě nedochází u čisté rtuti k oxidaci. Velmi energicky reaguje s chlorem. S fosforem ale na druhé straně netvoří sloučeniny ani při vyšších teplotách (pouze se v něm rozpouští). Rtuť dokáže s nejrůznějšími kovy tvořit slitiny, tzv. amalgámy. Velmi lehce se může slévat např. se stříbrem, zlatem, zinkem, kadmíem, cínem nebo také olovem. To nelze ovšem s manganem, železem, kobaltem a niklem.

Rtuťné soli se ve vodě špatně rozpouštějí. Naopak tomu je např. při rozpouštění a disociaci dusičnanů, chlorečnanů či chloristanů. Tyto sloučeniny jsou charakteristické vcelku silnými redukčními účinky, nicméně jejich možnost vytvářet komplexy je omezená. Pak tu jsou ale rtuťnaté soli se svými dobře rozpustnými vlastnostmi, nicméně se velmi špatně disociují (např. kyanid, chlorid, bromid). Rtuťnaté ionty mají výrazný sklon k tvorbě komplexů. V půdě je sorpce ovlivněna jejím pH, kdy při hladině 4–5 je sorpce nejvyšší. Obecně se pak dá konstatovat, že výskyt rtuti v organické půdě či horizontu je vyšší, než v horizontu minerálním. Tento prvek je charakteristický svou vysokou toxicitou, nicméně je málo mobilní, stejně tak jeho transfer do rostlin (Ďurža et Khun, 2002; Piskač, 2004; Němeček et al., 2010; Barthelmy, 2014; Periodická tabulka, 2016).

Rtuť, jež se dostane do životního prostředí, v něm setrvává napořád. Časem se pouze transformuje do jiné formy, neboť se v organických sloučeninách postupem času mění na anorganickou. Zřídka pak probíhá tento postup obráceně, kdy skrze biotransformaci pomocí mikroorganismů obsažených ve vodě či půdě (především v sedimentech fluvizemí) vzniká methylртуť. Vznik takových komplexů závisí např. na pH a složení sedimentů.

Antropogenní vnos rtuti do přírodního prostředí probíhá skrze těžební průmysl, spalování fosilních paliv a odpadů, zpracování rud, elektrochemický průmysl, v zemědělství skrze používání umělých hnojiv, herbicidů, pesticidů či fungicidů (Ďurža et Khun, 2002; Piskač, 2004; Houserová et al., 2006).

Obsah rtuti v půdách je dán jejími pedogenetickými procesy a podle různých autorů se mírně liší. Kabata-Pendias (2011) uvádí její průměrné světové zastoupení v půdách s koncentrací  $0,07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Beneš (1993) pak koncentraci  $0,1\text{--}10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Němeček et al. (2010) pak udává hodnotu v ornících ČR  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### 3.3.4.7 Molybden (*Mo*)

Molybden je vysoce tvrdý kov lesklé a stříbrobílé barvy. Patří mezi chemicky velmi odolné prvky. V zemské kůře je relativně vzácný. Mezi jeho nejvýznamnější nerosty patří molybdenit ( $MoS_2$ ), wulfenit ( $PbMoO_4$ ) a powellit ( $CaMoO_4$ ). Obecně se vyskytuje s oxidačními čísly od  $2^+$  do  $6^+$ , nejstabilnější je pak s oxidačním číslem  $3^+$ . Molybdenany se v kyselém prostředí jednoduše transformují na složitější formy - např. molybdenan sodný ( $Na_2MoO_4$ ) se při smíchání s kyselinou sírovou pomalu mění na heptamolybdenan ( $Na_6Mo_7O_{24}$ ), oktamolybdenan ( $Na_4Mo_8O_{26}$ ) a nakonec i na hexatriakontamolybdenan oktasodný ( $Na_8Mo_{36}O_{112}$ ), (Piskač, 2004; Arnika, 2014; Periodická tabulka, 2016).

Molybden je esenciálním prvkem nezbytným pro život, správný vývoj rostlin a živočichů. Nejdůležitější funkcí je jeho aktivní výskyt v enzymatických procesech, jež zodpovídají za metabolismus železa (a reguluje tak jeho zásoby v těle), detoxikace sulfidů v nervovém systému a mozku a nakládání s dusíkem (Lepora, 2007; Arnika, 2014).

Do životního prostředí se molybden dostává následující antropogenní činností: odpadními vodami z povrchové úpravy kovů, v odpadech ze sklářského, hutnického, keramického a elektrotechnického či chemického průmyslu (Đurža et Khun, 2002; Arnika, 2014).

Zastoupení molybdenu v ornících ČR je podle Němeček et al. (2010)  $2-3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Kabata-Pendias (2011) uvádí jako celosvětový průměr  $1,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Rozpustnost a transfer molybdenu do rostlin je úzce spjat s pH půdy. Nejvyšší rozpustnost je u vlhkých alkalických půd. Při pH 3-6 je pak téměř nerozpustný. Do rostlin se molybden transferuje jakožto aniont  $MoO_4^{-2}$ . Množství molybdenu je v každé rostlině různé, obecně ale celkem nízké. Jeho koncentrace v sušině bývá kolem  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Při vysoké koncentraci může působit toxicky (např. ječmen jarní – až při  $135 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), (Kabata-Pendias, 2011; Arnika, 2014).

### 3.3.4.8 Nikl (*Ni*)

Nikl je tvrdý a kujný kov stříbrošedé barvy. V přírodě se vyskytuje v ryzí formě, ale i v rudách, často je i v doprovodu kobaltu, síry a železa. Je silně chalkofilním

prvkem. Nejznámější rudy s obsahem niklu jsou nikelin ( $NiAs$ ), breithauptit ( $NiSb$ ) a pentlandit ( $(Ni,Fe)_9S_8$ ). Nejčastěji se vyskytuje s oxidačním číslem  $+2$ , nicméně u komplexnějších sloučenin může mít oxidační čísla  $0$ ,  $+1$  a  $+3$ . Koncentrace niklu v půdě je závislá na jejím pH, počtu jílových částic a organické hmotě (ta dokáže nikl velmi dobře sorbovat). Je charakteristický zvýšenou mobilitou, za to však omezenými transferovými faktory a toxicitou (hlavně pak fyto toxicitou), (Ďurža et Khun, 2002; Němeček et al. 2010; Arnika, 2014; Periodická tabulka, 2016).

Nikl je esenciálním prvkem. Nicméně může na lidský organismus působit negativně v závislosti na délce expozice, koncentraci a typu vystavené sloučeniny. Např. sírany, chloridy, dusičnany či fosforečnany jsou pro tělo toxické až karcinogenní. Dále při kontaktu pokožky s niklem může dojít k jejímu podráždění, případně ke vzniku chronických ekzémů. Při chronické expozici dochází k poškození srdce, ledvin, mozku a celého nervového systému (Kafka et Punčochářová, 2002; Zachariášová, 2016).

Nikl se do ekosystému dostává přirozenou cestou skrze vulkanickou činnost, či lesní požáry. Antropogenní vnos je skrze metalurgii, spalování odpadů a fosilních paliv, kosmetické přípravky, baterie či kouření (Kafka et Punčochářová, 2002; Arnika, 2014).

Němeček et al. (2010) uvádí pozadřové hodnoty niklu v ornicích ČR s hodnotou v rozmezí  $40\text{--}80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . V holorganických horizontech lesních půd v SRN má koncentraci asi  $20\text{--}30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Světový průměr je pak podle Kabata-Pendias (2011) asi  $29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 3.3.4.9 Olovo ( $Pb$ )

Olovo je měkkým a lesklým kovem stříbrošedé barvy, je také nejtěžším neradioaktivním prvkem. V přírodě lze na ryzí olovo narazit velmi vzácně, nicméně je zastoupené v řadě minerálů, jako jsou galenit ( $PbS$ ), cerusit ( $PbCO_3$ ) či heyrovskýit ( $Pb_6Bi_2S_9$ ). Olovo dokáže vytvářet organické sloučeniny (dvoumocné/čtyřmocné, dvoumocné jsou pak více stabilní). Do potravního řetězce se dostává půdou skrze autotrofní organismy. Je tedy charakterizováno nízkou mobilitou a transferem do rostlin, skrze ně může ovšem zapříčinit vysokou zoo- a humanotoxicitu (Kafka et

Punčochářová, 2002; Piskač, 2004; Němeček et al., 2010; Barthelmy, 2014; Arnika, 2014).

O účincích olova na organismus bylo provedeno mnoho studií, žádné zatím neprokázaly jeho esencialitu. V lidském těle je toxické, je opakem vápníku, kdy se ukládá v kostech a zabraňuje tvorbě krve, neboť narušuje tvorbu hemoglobinu. Dále může narušovat játra, ledviny, reprodukční a nervový systém (Kafka et Punčochářová, 2002).

Olovo se do ekosystému dostává přirozenou cestou skrze vulkanickou činnost a zvětrávání matečné horniny. Největšími zdroji antropogenního znečištění jsou těžba se zpracováním rud, hutě, rafinerie, baterie, pigmenty v barvách, výrobu munice, spalování fosilních paliv a automobilová doprava. Ta byla díky přidávání tetraethylolova do pohonných hmot obrovským zdrojem emisí tohoto prvku, po postupném zavádění bezolovnatých paliv se emise významně snížily (v roce 1995 – 195 t; v roce 2003 – 5,5 t), (Kafka et Punčochářová, 2002; Piskač, 2004, Arnika, 2014).

Průměrné požadové hodnoty olova v půdě ve světě jsou podle Kabata-Pendias (2011)  $27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Beneš (1993) uvádí rozmezí  $5\text{--}75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Němeček et al. (2010) prezentuje hodnoty koncentrace olova v ornících ČR v rozmezí  $60\text{--}90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 3.3.4.10 Vanad (V)

Vanad je extrémně tvrdým kovem šedavé barvy (dříve se tento prvek nazýval erythronium). Je velice stálým prvkem, neboť při kontaktu s vodou, vzduchem, hydroxidy či slabými kyselinami nereaguje. V přírodě se vyskytuje ve velkém množství minerálů, např. karelianit ( $V_2O_3$ ), vanadinit ( $Pb_5(VO)_4Cl$ ) či sulvanit ( $Cu_3VS_4$ ). Dále se objevuje i ve fosilních palivech, což jejich spalováním způsobuje antropogenní vnos do ekosystému. Možnost transferu vanadu do rostlin je poměrně vysoká (Anke, 2004; Kabata-Pendias, 2011; Barthelmy, 2014; Periodická tabulka, 2016).

Esencialita prvku zatím nebyla prokázána. V lidském organismu vykazuje sporadickou roli. V běžných koncentracích je netoxický, nicméně jeho škodlivé účinky na organismus mohou být způsobeny zvýšenou expozicí oxidových sloučenin vyskytujících se v atmosféře v blízkosti průmyslových podniků, jež se do těla dostávají skrze plíce či trávicí trakt (Rehder, 2013).

Koncentrace vanadu v půdách je různá, Němeček et al. (2010) pro ornice ČR udává rozmezí 120-300 mg · kg<sup>-1</sup>. Kabata-Pendias (2011) pak uvádí světový průměr 69–320 mg · kg<sup>-1</sup>.

#### 3.3.4.11 Zinek (Zn)

Zinek je průměrně tvrdý kov stříbřité barvy s namodralým leskem a patří k jednomu z nejběžněji používaných kovů. V přírodě se vyskytuje jen ve sloučeninách s oxidačním číslem <sup>2+</sup>. Tvoří minerály, jako jsou sfalerit (*ZnS*), smithsonit (*ZnCO<sub>3</sub>*) či zinkit (*ZnO*). V půdě je tento stopový prvek charakteristický pro svoji vysokou mobilitu, stejně tak jeho snadný transfer do rostlin. I když patří mezi esenciální prvky, tak při extrémně vysokých koncentracích (u pícnin kolem 250 mg · kg<sup>-1</sup> suš.) způsobuje fytotoxicitu (Piskač, 2004; Němeček et al., 2010; Barthelmy, 2014).

Zinek je nezbytnou součástí celé spousty enzymů, je důležitou složkou metabolismu bílkovin, nukleových kyselin a antioxidačních procesů. Nedostatek zinku v letech dospívání dítěte může mít závažné následky na jeho vývoji. Může způsobit dermatitidy, imunitní poruchy či neuropsychické abnormality. Na druhou stranu může škodit při zvýšené expozici zinku v důsledku jeho inhalace. Projevy jsou podobné horečce – bolest hlavy, únava, zvýšená teplota, dehydratace. Při vniknutí trávicím traktem způsobuje žaludeční potíže – křeče, zvracení, průjem (Kafka et Punčochářová, 2002).

Antropogenní vnos zinku do prostředí je zapříčiněn především důlní činností, galvanizací, spalováním fosilních paliv a odpadů, odpadními vodami, keramickými glazurami a pigmenty do barev (Kafka et Punčochářová, 2002; Arnika, 2014).

Co se týče výskytu zinku v půdě, tak vyšší koncentraci mají obvykle organické a vápenaté půdy. Kabata-Pendias (2011) uvádí celosvětový průměr 70 mg · kg<sup>-1</sup>. Němeček et al. (2010) pak píše o pozadřové koncentraci zinku v ornících ČR v rozmezí 100–200 mg · kg<sup>-1</sup>, u holorganických horizontů pak 65-151 mg · kg<sup>-1</sup>.

#### 3.3.4.12 Potenciálně rizikové prvky v budoucnosti

Výše zmíněné prvky jsou v současné době považovány českou legislativou za nejvíce rizikové. Nicméně, už teď se zahraniční autoři zabírají otázkou, zda by mohly i další prvky, ač v současné době zatím nepříliš škodlivé, v budoucnosti sehrát nějakou výraznější roli v narušování životního prostředí. Příkladem budiž (Iijima et al., 2008), který se zabíral emisními faktory antimonu (*Sb*) při obrušování prachu z brzdových destiček za typických brzdných podmínek. Nebo pak (Hooda et al., 2007), jenž se zabýval otázkou, zda zavedení automobilových katalyzátorů (technologie snižující množství škodlivin produkovaných výfukovými plyny automobilů) může poškodit životní prostředí, neboť jsou také zdrojem emisí tzv. platinových prvků (PGE – platinum group elements). Hlavním cílem této studie bylo zhodnotit koncentrace platiny (*Pt*), paladia (*Pd*), rhodia (*Rh*) a zlata (*Au*) v půdě a travním porostu.

### 3.4 Silniční doprava zdrojem rizikových prvků

Téměř celé minulé století mělo za následek zvýšení kontaminace životního prostředí těžkými kovy. Ačkoli se mnoho těžkých kovů vyskytuje v zemské kůře, problém nastává, když jsou propuštěny v přebytku do životního prostředí v důsledku přírodní nebo lidské činnosti. Jednou z nich byla a je právě automobilová doprava, která na životní prostředí působí těmito negativními vlivy: kontaminace vody, půdy a ovzduší vypouštěnými emisemi, hluk a vibrace, nehody a zábor půdy (Singh et al. 2016, Kovaříková, 2016).

#### 3.4.1 Zdroje znečištění

Za posledních 25 let byla do automobilových technologií inkorporována řada nových kovů, které v současné době unikají do životního prostředí v důsledku automobilové dopravy. Patří mezi ně např. antimon (*Sb*) v brzdových destičkách, jenž nahradil azbest (Hjortenkrans et al., 2007). Nebo mangan (*Mn*) obsažen v palivu jako náhrada za olovo (*Pb*), (De Silva et al., 2016). Nicméně ale i prvky, které se dnes už z výše zmíněného důvodu nepoužívají či jsou postupně omezovány, v půdách přetrvávají po velmi dlouhou dobu (např. *Pb*) a mohou tak potencionálně v budoucnu ohrozit lidské zdraví či celé ekosystémy (Li et al., 2004).

De Silva et al. (2016) píše o pěti zdrojích znečištění těžkými kovy přímo automobilem:

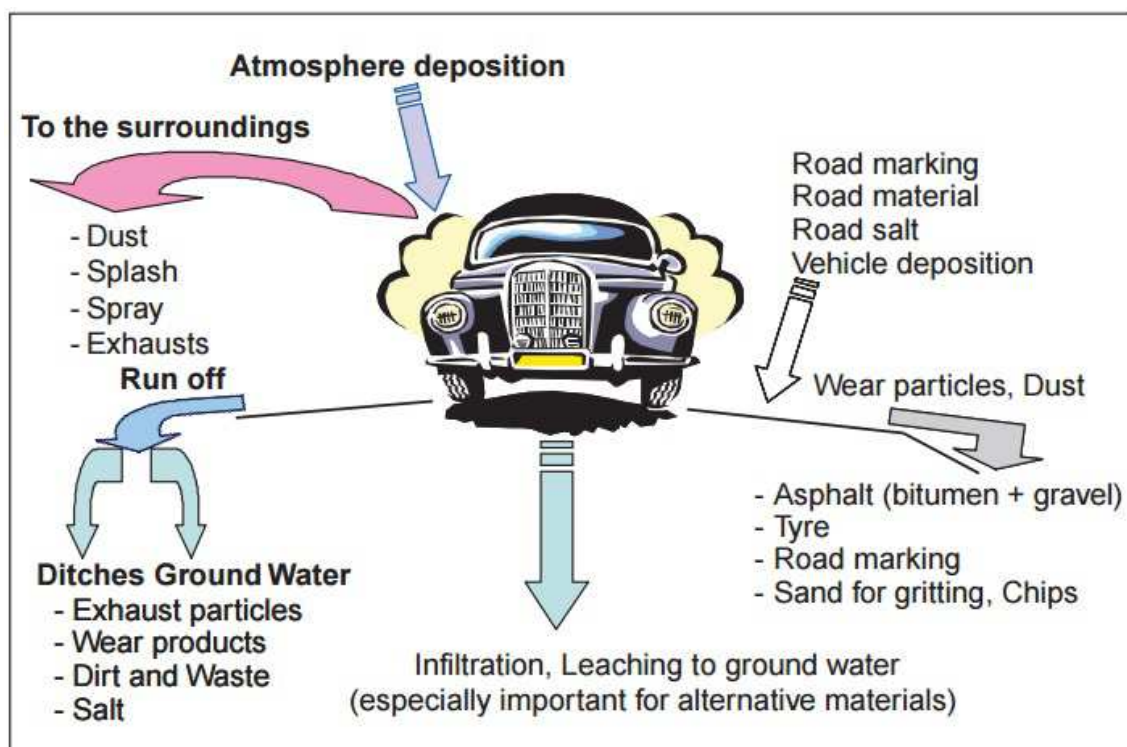
1. Palivo (*As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Se a Zn*),
2. Motorový olej (*Cd, Cr, Ni, Zn a W*),
3. Opotřebenění pneumatik (*Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Ni, Se a Zn*),
4. Opotřebenění brzd (*Ag, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Sb a Zn*)
5. Výfukový katalyzátor (*Pt, Pd a Rh*)

Nicméně samotný automobil nezpůsobuje veškeré znečištění kolem vozovky. Celé to shrnuje Folkeson et al. (2009) v těchto bodech:

- Doprava a přeprava – koroze automobilových součástí, opotřebenění pneumatik a brzdových destiček, palivo, jeho aditiva a lubrikanty, katalyzátory, autolaky

a čisticí prostředky, kapaliny na ostřikování předního skla, skvrny a odpady z nákladu, benzínové a naftové skvrny a nakonec neroztátý sníh kolem silnic může zachycovat velké množství polutantů a stát se tak jejich velkým zdrojem

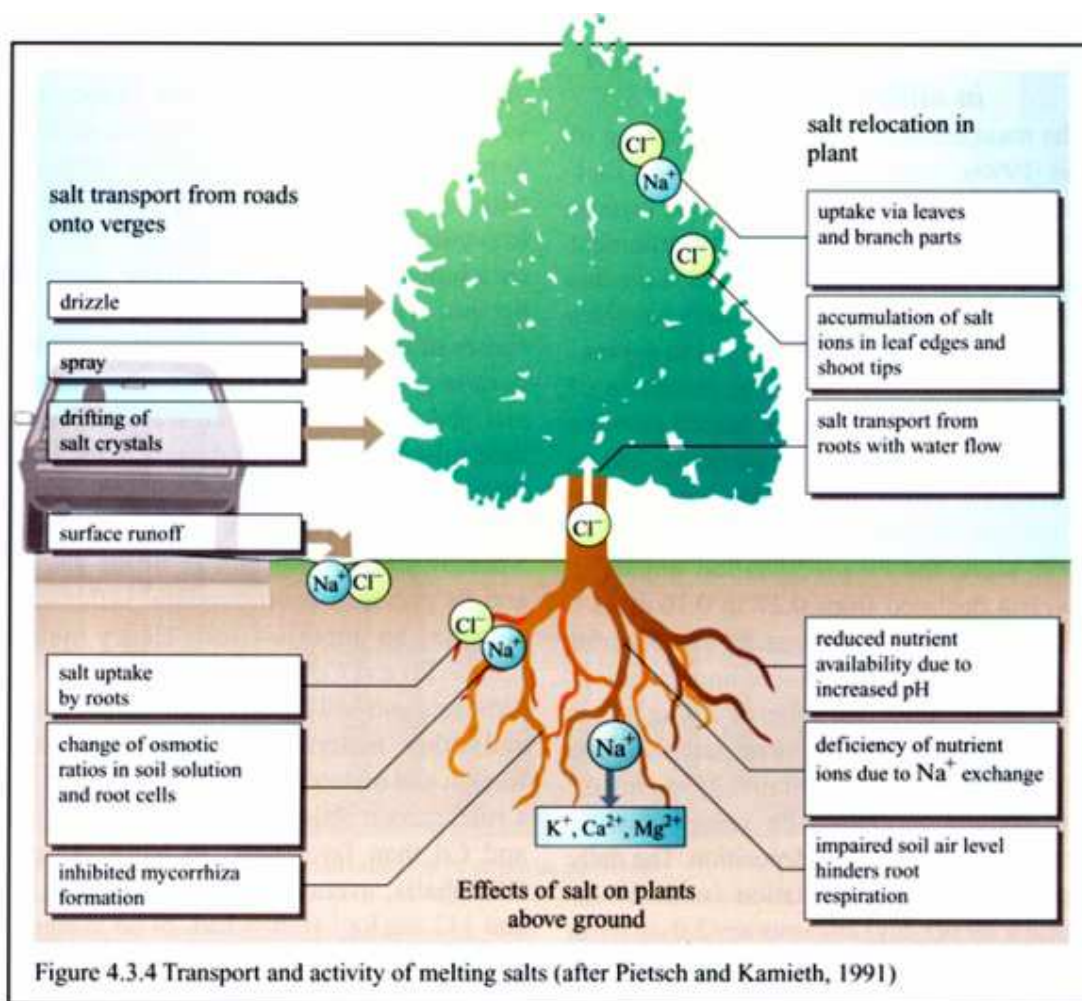
- Konstrukční materiály silnic a jejich naspů – agregáty, živice a sekundární materiály použité na stavbu vozovky
- Silniční aparáty – koroze protinárazových bariér, pouličních lamp či dopravního značení,
- Údržba – zimní a letní údržba vozovky, vodorovné značení, kosení trav podél vozovky
- Externí zdroje – Do jisté míry, nečistoty vyskytující se na povrchu vozovky, nebo v oblasti silnice, nejsou původem z provozu či samotné silnice. Tyto zdroje mohou být lokální (zemědělství, industriální činnost) nebo vzdálené (industriální činnost)



Obr. 3.4.1.1 Zdroje a cesty kontaminantů v prostředí vozovky (převzato z Folkesson et al., 2009)



Z výše zmíněného by se měl určitě brát v potaz vliv údržby vozovky (např. posypová sůl, vodorovné silniční značení aj.) na přírodní prostředí. O posypových solích psal např. Norrström et Jacks, (1998), Bäckström et al. (2004) pak zkoumal sezónní variaci vybraných těžkých kovů (*Cd*, *Cu*, *Pb* a *Zn*) a jejich anionty v půdních roztocích, kde byl sledován jejich výskyt ve vzdálenosti od silnice na dvou lokalitách ve Švédsku. A zjistil, že během zimy se mobilita a koncentrace rozpuštěného sodíku a chloridu dramaticky zvýšila v důsledku používání posypových solí (tj. *NaCl*). Sun et al. (2015) pak zkoumal mobilizaci *As*, *Pb* a *Hg* v odezvě na aplikaci posypových solí.



Obr.3.4.1.2 Transport a aktivita posypových solí (převzato z Holoubek, [b.r.]

### 3.4.2 Šíření znečištění do okolí

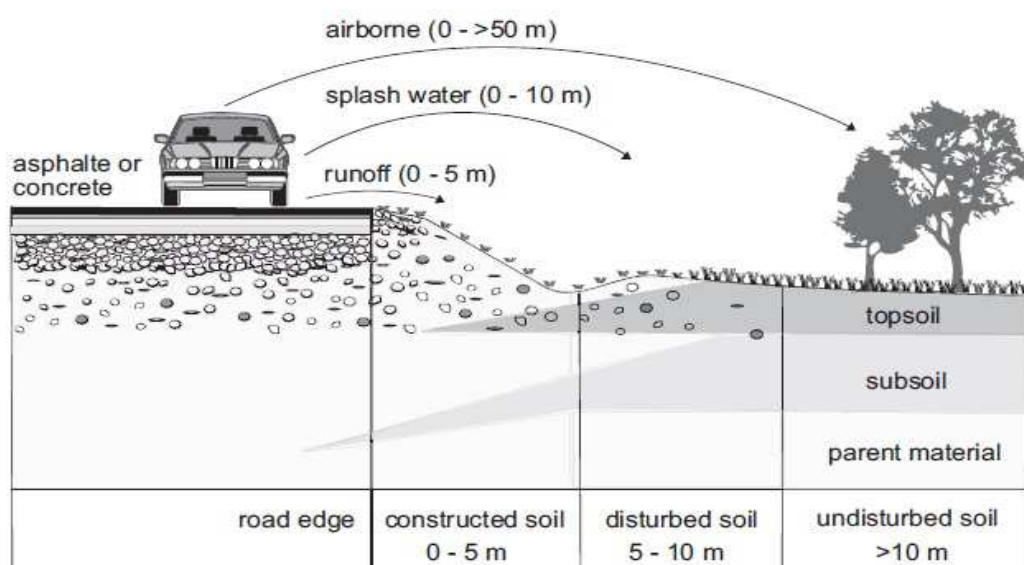
Silnice a silniční doprava působí na životní prostředí komplexním způsobem. Stejně tak jako silnice slouží pro dopravu osob a zboží, tak zároveň tvoří překážky pro pohyb osob, zvířat a vody v krajině. Řada znečišťujících látek se díky silničním

komunikacím a dopravě šíří do životního prostředí. Polutanty jsou tak transportovány do velké vzdálenosti od silnice hlavně prostřednictvím povrchového odtoku, kde jejich drtivá většina zůstává v blízkosti silnice a hromadí se ve vegetaci, půdě, ale také zvířatech. Voda je tak jedním z nejdůležitějších transportních médií pro znečišťující látky (Folkesson et al., 2009).

Vzdálenost, na kterou se mohou polutanty šířit do okolí, se podle různých autorů liší. Automobilem vypouštěné kovy mohou být rozptýleny až do vzdálenosti 100-200 metrů od silnice, ačkoliv většina se ukládá do 20 metrů od okraje vozovky. Akumulace vypouštěných kovů v půdě blízko vozovky závisí na půdním typu, vegetaci, směru větru, expozici vozovky, délce a šířce vozovky, jejím odvodnění, frekvenci a množství srážek a velikosti částic jednotlivých škodlivin. Faktory ovlivňujícími disperzi kovových částic na větší vzdálenost jsou déšť, vítr a gravitace (Dan-Badjo et al., 2008; Trombulak et al., 2000; Wong et al., 2006, Werkenthin et al., 2014).

Werkenthin et al. (2014) pak popisuje tři základní úseky podél silnic, které se vylíší vzdáleností a rozsahem vstupu polutantů:

1. Oblast vzdálená 0 – 5 metrů, ve které převládá odtok z vozovky a stříkající voda
2. Oblast ve vzdálenosti 5 – 10 metrů, kde převládá stříkající voda a je částečně ovlivněna odtokovou vodou (v závislosti na sklonu svahu)
3. Oblast vzdálená 10 – 50 metrů od kraje silnice, kde převládá vzdušný transport polutantů



Obr. 3.4.2.1 Způsob šíření polutantů do okolí v blízkosti silnice (převzato z Werkenthin et al., 2014)

## 4 XRF ANALÝZA A JEJÍ SROVNÁNÍ S OSTATNÍMI METODAMI

Pro zjišťování koncentrace/výskytu at' už rizikových, či jiných prvků, dochází skrze škálu nejrůznějších metod, jež se od sebe liší časovou náročností (sběr vzorků, jejich příprava, délka vyhodnocování atd.), použitými přístroji a materiálem (např. výluh v lučavce královské aj.), svojí přesností (od pouhého zjištění výskytu až po přesnou koncentraci) a nakonec i cenou.

Soodan et al. (2014) ve své studii zmiňuje následující metody, jež se používají pro zjišťování koncentrace těžkých kovů v půdě:

- Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)
- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)
- Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)
- Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)
- Neutronová aktivační analýza (NAA)
- D.C. agon plazma multielementární atomová emisní spektrometrie (DCP-MAES)
- Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

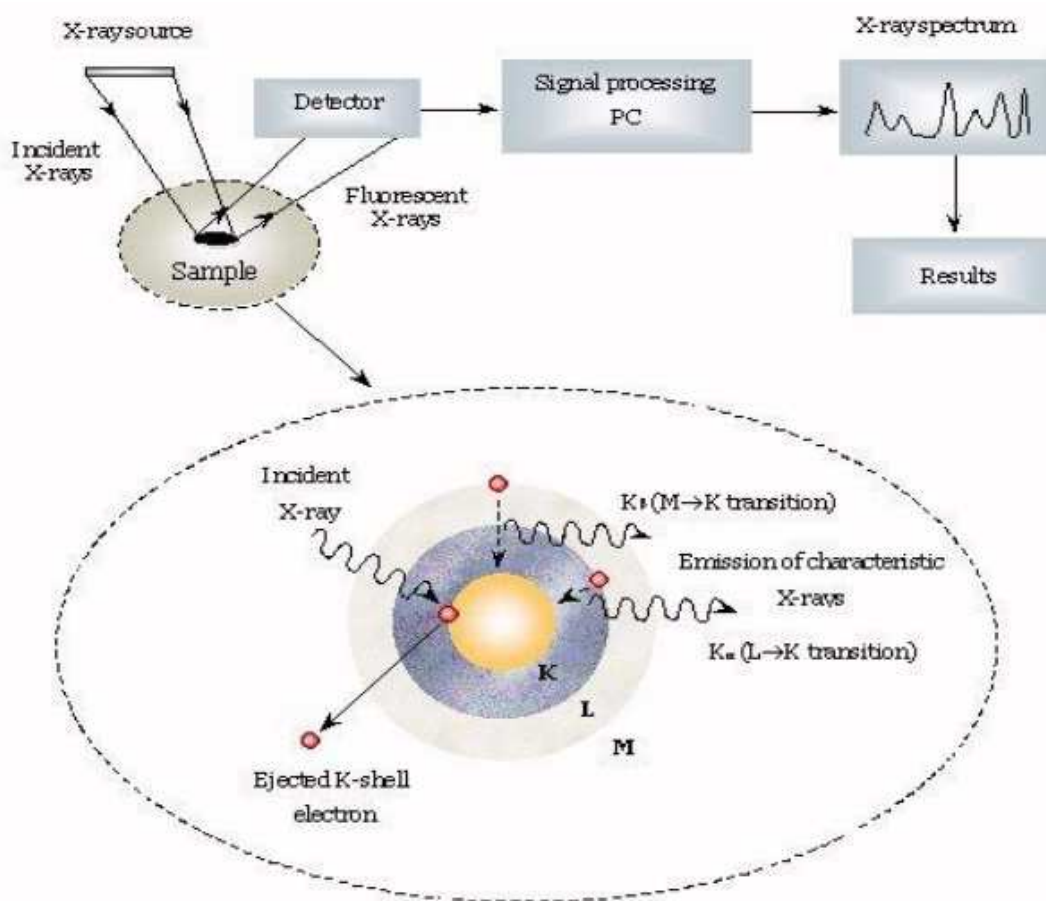
### 4.1 XRF analýza

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (dále jen XRF) je rychlá metoda pro zjišťování celkového obsahu prvků ve vzorcích půdy. Na rozdíl od ostatních laboratorních metod, XRF metoda nevyžaduje práci s kyselinami pro svoji analýzu, proto se jeví jako užitečný a rychlý pomocník (Rumsby, 2013).

#### 4.1.1 Princip fungování XRF analýzy

XRF využívá fotonů s vysokou energií (rentgenové paprsky) k bombardování atomů, aby excitovaly orbitující elektrony. Některý z těchto fotonů má totiž dostatečnou energii k vystřelení elektronu, jenž se váže na jádro atomu daného prvku. Po vystřelení tohoto elektronu z jádra dojde k tomu, že nějaký elektron z vyšší hladiny zaplní prázdné místo elektronu z hladiny nižší. Během tohoto přechodu dojde k uvolnění fotonů (proto

je tento proces taky nazýván fluorescence). A tyto fotony (rentgenové paprsky) uvolněné z atomu jsou dále charakteristické pro každý jednotlivý prvek. Energie fotonu (a jeho vlnová délka) jsou pak ve výsledku rozdíly vzdáleností dvou specifických orbit jednotlivých elektronů, jež se účastní této výměny. Jelikož je energetický rozdíl mezi těmito orbitami (v daném prvku) pokaždé stejný, pak foton emitovaný z daného prvku bude mít vždy stejnou energii. Proto měřením energií emitovaných fotonů je XRF analýza schopna determinovat prvek, který tyto fotony vyzařuje, stejně tak i jeho koncentraci v půdě (Rumsby, 2013).



Obr. 4.1.1.1 Princip fungování XRF analýzy (převzato z Rumsby, 2013)

## 4.1.2 Faktory ovlivňující XRF analýzu

### 4.1.2.1 Interference

Spektrální interference se objevují, když dojde k překrytí spektrálních čar dvou různých prvků. Příkladem mohou být překryvy u síry (*S*) a molybdenu (*Mo*), chlóru (*Cl*) a rhodia (*Rh*), arsenu (*As*) a olova (*Pb*). Běžnými interferencemi pak mohou být i překryvy sousedních prvků ( $Z-1$  a  $Z+1$ , kde  $Z$  je atomové číslo zkoumaného prvku). Toto se nazývá  $K\alpha/K\beta$  závěr. Pokud výsledná detekce není dostačující k rozlišení těchto prvků, může přístroj potencionálně nadhodnotit jejich koncentrace. To se stává například u vysokých koncentrací vanadu (*V*), když se přístroj pokouší zjistit množství chromu (*Cr*), nebo u vysokých koncentrací železa (*Fe*) při měření kobaltu (*Co*). Vrchní koncentrace vanadu a železa se tak respektive překrývají s vrchními koncentracemi chromu a kobaltu a proto vysoké koncentrace vanadu a železa budou interferovat s kvantifikací těchto prvků (Rumsby, 2013).

### 4.1.2.2 Vliv matrice

Jsou dva hlavní efekty matrice – adsorpční a zkreslující.

Adsorpce se objevuje, když nějaký prvek absorbuje nebo rozptýlí fluorescenci zkoumaného prvku, což má za následek zobrazení nižší koncentrace tohoto prvku.

Ke zkreslujícímu efektu dochází, když emitovaný foton z jednoho prvku excituje jiný prvek, způsobí jeho fluorescenci, což naopak vyústí v zdánlivě vyšší koncentraci zkoumaného prvku.

Při velmi vysokých koncentracích jednoho prvku se pak může stát, že atom tohoto prvku zašití další atom stejného prvku před rentgenovým zářením, jež produkuje XRF analyzátor. Tímto se pak výsledná koncentrace prvku v půdě zobrazuje s nižší hodnotou (Rumsby, 2013).

### 4.1.2.3 Vlhkost půdy

Vlhkost jednotlivých vzorků půdy má obrovský vliv na přesnost měření. Kalnicky et Singhvi (2001) zkoumal její vliv na přesnost výsledků. Obecně se koncentrace prvků analyzovaného vzorku snižovala s rostoucí vlhkostí půdy, neboť voda obsažená ve vzorcích absorbovala rentgenové paprsky. Celkově pak výskyt chyby

byl minimální, pokud se vlhkost pohybovala v rozmezí pěti až dvaceti procent. Po překročení dvaceti procent již docházelo k markantní chybě v měření.

#### 4.1.2.4 Velikost půdních částic

Podle různých autorů má největší vliv na přesnost výsledku heterogenita půdy. Což je částečně způsobeno velikostí analyzovaného vzorku, neboť typická velikost okénka XRF analyzátoru (jež provádí samotnou analýzu) je velká zhruba 1–2 cm<sup>2</sup> a hloubka analyzačního paprsku je v rozmezí 2–5 mm (zde velice záleží na typu přístroje), (Johnson et al, 1995; VanCott et al, 1999; Kalnicky et al., 2001; Parsons et al., 2013).

Velikost půdních částic by neměla přesáhnout určitou hodnotu, aby nedošlo ke zkreslení výsledků. Proto by se měla před úpravou vzorků brát hlavně v úvahu velikost částic jednotlivých půd ve vztahu k hloubce penetrace analyzačního paprsku (Parson et al., 2013). Killbride et al. (2006) pak uvádí, že velikost půdních částic nepřesahující dva milimetry neměla vliv na kvantifikaci mědi (*Cu*), železa (*Fe*), olova (*Pb*) a zinku (*Zn*).

#### 4.1.2.5 Hloubka penetrace rentgenových paprsků

XRF je povrchová analýza, kde paprsky nezasahují hlouběji než pět milimetrů do vzorku půdy. Z tohoto důvodu nemusí být měření vzorku reprezentativní, pokud je na jeho povrchu tenká vrstva „čistě“ půdy nebo organické hmoty (tráva, organický odpad), (Kalnicky et al., 2001; Rumsby, 2013).

#### 4.1.2.6 Interference skrze měření přes plastový sáček

Na převážnou většinu prvků nemá měření přes plastový sáček zásadní vliv. Nicméně u baria (*Ba*), chromu (*Cr*) a vanadu (*V*) může měření ukazovat hodnoty koncentrace o 20-30% nižší. Toto je způsobeno adsorpcí rentgenových paprsků, které vyzařuje XRF analyzátor, proto se měření koncentrace těchto prvků přes plastový sáček nedoporučuje (Rumsby, 2013).

#### 4.1.2.7 Vliv úhlu kontaktu

Kontaktní úhel analytického okénka se vzorkem půdy může také ovlivnit přesnost výsledků. Při provádění in-situ měření by mělo být analytické okénko přístroje paralelně s povrchem vzorku, který by měl být zarovnan, aby došlo k maximalizaci kontaktu mezi přístrojem a vzorkem. Při nedosáhnutí dostatečného kontaktu s půdou může dojít ke ztenčení rentgenových paprsků a tím pádem i ke snížení přesnosti měření (Rumsby, 2013).

#### 4.1.3 Příprava vzorků

Jak bylo popsáno výše, analýza s XRF přístrojem může vykazovat při měření spoustu odchylek. Proto je potřeba před samotnou analýzou, ať už in-situ či ex-situ, vzorek alespoň částečně připravit, aby se chyba měření redukovala.

##### 4.1.3.1 In-situ

Výčet některých úkonů, které zpřesní hodnoty měření in-situ podle Rumsby (2013):

- Zkontrolovat, zda je přístroj vizuálně v pořádku, především věnovat pozornost analytickému okénku (nesmí být roztrhnuté a nemělo by obsahovat jakýkoliv zbytky půdy z předchozího měření)
- Před začátkem měření je potřeba nejprve provést analýzu standardizovaného referenčního materiálu, měla by proběhnout na začátku a konci dne měření
- Je potřeba vybrat vhodné místo pro měření s dostatkem prostoru pro přístroj (zhruba 10 cm<sup>2</sup>) a zároveň bez přítomnosti volné vody
- Pokud je půda vlhká, je vhodné ji nechat pár hodin vyschnout
- Na místě odběru odebrat jakýkoliv organický či anorganický materiál, jenž by překážel při měření (listí, kameny, tráva, hrabanka, kořeny aj.)
- Operátor by měl před měřením vzorku rozvolnit půdu a následně zarovnat a stlačit její povrch

#### 4.1.3.2 Ex-situ

Výčet některých úkonů, jež zpřesní hodnoty měření ex-situ:

- Zkontrolovat, zda je přístroj vizuálně v pořádku, především věnovat pozornost analytickému okénku (nesmí být protrhnuté a nemělo by obsahovat jakékoliv zbytky půdy z předchozího měření)
- Před začátkem měření je potřeba nejprve provést analýzu standardizovaného referenčního materiálu, měla by proběhnout na začátku a konci dne měření
- Vzorek by měl být řádně homogenizován (podle Killbride et al. (2006) přesátí přes síta s maximální velikostí ok dva milimetry stačí, US EPA (2007) pak radí velikost ok maximálně 0,25 mm)
- Vzorek je potřeba vysušit, aby jeho vlhkost nepřesahovala podle Kalnicky et Singhvi (2001) 20%, při sušení vzorku v sušárně by teplota neměla překročit 150° C (Rumsby, 2013),
- Vytvořit rovný povrch pro analýzu, stlačit vzorek, aby obsahoval co nejméně vzduchu, zajistit aby byl minimálně 5 - 10 mm tlustý (Rumsby, 2013)
- Ujistit se, že sáček, ve kterém je vzorek uložen, není zprohýbaný/přeložený (Rumsby, 2013)



## 4.2 Ostatní metody

### 4.2.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Tato metoda je velmi rozšířená a hojně používaná pro zjišťování koncentrací těžkých kovů v půdě. Dříve byla považována za neekonomickou, nicméně s pokročením technologií se stává stále dostupnější. Disponuje vysokou přesností koncentrace u velkého množství prvků v rozmezí 0.1–10 ng/ml (Soodan et al., 2014, ICP-OES, 2016).

### 4.2.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Metoda ICP-MS je v poslední době velmi rozšířená metoda pro přesné zjišťování koncentrací nejrůznějších sloučenin. Běžně se používá v průmyslu, kde je zapotřebí zjistit složení metalických, chemických a syntetických sloučenin či biologického materiálu, jídla a pití a dále pak v environmentálních analýzách (Soodan et al., 2014).

Při porovnání ICP-MS metody s XRF analýzou, Niu et al. (2010) našli blízkou korelaci výsledků ( $R^2 \geq 0.7$ ) pro přítomné prvky, jež splňovaly detekční limity obou typů analýz (např. *Fe*, *Mn*, *Zn*, *Pb* a *Cu*). Parsons et al. (2013) ve své studii, kde zkoumal koncentrace arsenu v půdách, zjistil, že s metodou XRF docházelo k jeho podhodnocování v porovnání s ICP-MS. Nicméně i tak při použití lineární regresní analýzy byla nalezena korelace výsledků s hodnotou ( $R^2 \geq 0.85$ ).

### 4.2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)

Atomová fluorescenční spektrometrie je velmi citlivá, selektivní a všestranná metoda. Je ideální detekční technikou pro zjišťování výskytu prvků, jako jsou *As*, *Se*, *Sb* a *Hg*. Analytické možnosti této metody umožňují detekci prvků v rozmezí  $\mu\text{g. L}^{-1}$  až  $\text{mg. L}^{-1}$ , což umožňuje její použití při zkoumání biologických či environmentálních vzorků (Sánchez-Rodas et al, 2010; Soodan et al., 2014).

Lu et al. (2011) zkoumal použitelnost XRF metody v porovnání s metodou AFS pro zjišťování koncentrací *Cr*, *Zn*, *Pb* a *As*. A po korelaci výsledků, kde koeficient (*R*) pro *Cr*, *Zn*, *Pb* a *As* byl 0.984, 0.929, 0.979 a 0.958, usoudili, že XRF metoda je efektivním nástrojem pro rychlou kvantitativní analýzu oblastí zatížených kontaminací.

#### **4.2.4 Neutronová aktivační analýza (NAA)**

Neutronová aktivační analýza je citlivá multiprvková analytická metoda, jež je schopna analyzovat kvalitativně a kvantitativně až sedmdesát čtyři prvků, včetně těch vzácných, v rozmezí detekčních limitů od 0.1 do 1. 10<sup>6</sup> ng. g<sup>-1</sup>. NAA má široké využití ve spoustě vědních disciplín, často je používána v archeologii, dále pak v geologii, pedologii a ve forenzních analýzách (Soodan et al., 2014; Glascock, 2016; Neutron activation analysis, 2016).

#### **4.2.5 D. C. agon plazma multielementární atomová emisní spektrometrie (DCP-MAES)**

DCP-MAES je ověřenou metodou, která je schopna simultánně determinovat několik prvků a nabízí přijatelné hladiny citlivosti, selektivity a rychlosti v poměru k její cenové náročnosti (Soodan et al. 2014).

#### **4.2.6 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)**

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) patří mezi nejběžněji používanou metodu pro analýzu kovů a metaloidů ve složitých environmentálních matricích. Tato technika dokáže spolehlivě analyzovat 62 různých kovů s citlivostí od setin do stovek ppm v roztoku a prokázala se jako méně časově náročná, za to však přesná a více praktická než ostatní spektrometrické metody prvkových analýz (Soodan et al. 2014; Atomová absorpční spektrometrie, 2016).

Tuto metodu porovnávalo s XRF několik autorů, kde např. Radu et Diamond (2009) ve své studii uvádí výtečné výsledky korelace u prvků *Pb*, *As*, *Cu*, a *Zn*.

## 5 METODIKA

V této části bude popsána metodika, tedy postup výběru lokalit pro odběr vzorků, dále postup odběru a zpracování vzorků pomocí rentgenové fluorescenční spektrografie (XRF) a na závěr způsob vyhodnocení dat získaných z měření.

### 5.1 Způsob výběru lokalit pro odběr vzorků

Při výběru lokalit byl kladen důraz na tyto základní aspekty – dostupnost a prostorová různorodost se vztahem k předpokládané intenzitě dopravy na daném úseku.

Dostupnost vzorků je brána především z hlediska bezpečnosti. Tedy zda na daném úseku je možno bezpečně a bez narušení dopravy (činnosti) odebrat vzorek, což jsou například úseky dálnic či v případě odběrů vzorků v lese zrovna probíhající těžba/odvoz dříví.

Hlavním aspektem však je intenzita dopravy na zvoleném úseku, kterou je možné zjistit v rámci zpracovaného výzkumu - Celostátní sčítání dopravy 2010. Tento výzkum zpracovaný Ředitelstvím silnic a dálnic poskytuje konkrétní údaje o ročním průměru denních intenzit provozu dopravy, kde se nebere v potaz typ dopravních prostředků. Nicméně do tohoto výzkumu nebyly zahrnuty lesní odvozní cesty a linky. Pro ty se dá ovšem vcelku bezpečně stanovit průměrná roční intenzita provozu do pěti set vozidel za den.

Odběr vzorků se uskutečnil v oblasti kolem Vírské a Brněnské přehrady, kde se vyskytují pouze silniční komunikace II. a III. třídy, v přilehlých lesích pak lesní cesty I. až IV. třídy.

Podle intenzit dopravy pak byly vybrané úseky rozděleny na dvě podskupiny:

- Denní intenzita provozu dopravy do 500 vozidel (lesní odvozní cesty, přibližovací cesty a linky)
- Denní intenzita provozu dopravy v rozmezí 501 – 3000 vozidel (silnice II. třídy a silnice III. třídy)

Celkově pak bylo odebráno 17 vzorků hlíny a deset vzorků listů či jehličí.

## 5.2 Odběr a zpracování vzorků

Odběr vzorků proběhl na podzim roku 2015, stejně tak jejich zpracování. Vzorky hlíny byly odebrány lopatkou jakožto porušené půdní vzorky ve vzdálenosti asi padesáti centimetrů od krajnice vozovky. Hloubka odběru vzorků byla maximálně pět centimetrů. Vzorky byly uloženy do polyethylenového sáčku a řádně označeny. Takto odebrané vzorky byly vysušené na vzduchu, homogenizovány, jejich povrch urovnán a následně podstoupeny XRF analýze.



*Obr. 5.2.1: Místo odběru - odvozní cesta, Vír (Petr, 2016)*



*Obr. 5.2.2: Místo odběru – silnice, Hrázní (Petr, 2016)*

Vzorky listí, případně jehličí, byly odebrány z bezprostřední blízkosti krajnice vozovky a byly uloženy do předem označených polyethylenových sáčků. Dále byly převezeny do laboratoře Ústavu geologie a pedologie, Mendelovy univerzity v Brně, kde byly vysušeny v sušárně při teplotě 105°C. Část takto vysušených vzorků pak byla spálena v peci při teplotě 300°C. Takto vysušené a spálené vzorky byly homogenizovány, jejich povrch urovnán a následně podstoupeny XRF analýze.



*Obr. 5.2.3: Vysušené vzorky v polyethylenových sáčkích (Petr, 2016)*



*Obr. 5.2.4: Spálené vzorky v peci při teplotě 300°C (Petr, 2016)*

### 5.3 XRF analýza

Pro XRF analýzu bylo použito přístroje DELTA 50 Olympus Innov-X Systems Inc., jenž byl vyvinut a vyroben v USA, Waltham, MA. V České republice je zastoupen firmou BAS Rudice. Tento přístroj je díky svým parametrům vhodný pro analýzy environmentálních vzorků (zeminy, písky, jíly, usazeniny, horniny, rudy, stavební suti a další materiály) a to jak při měření in situ, tak ex situ v laboratoři, kde se dá ovládat pomocí integrovaného dotykového displeje. Pro stažení dat z měření stačí přístroj připojit k počítači přes USB či Bluetooth. Výstupní soubor dat je exportován s příponou .xlsx (kompatibilita s MS Office 2008), kde základní jednotkou je ppm (=  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) nebo u dominujících složek procenta (Ambrožová, 2015; Ruční analyzátor Delta, [b.r.]).

Tento přenosný XRF analyzátor Delta 50 disponuje lampou o výkonu 4 W, jenž umožňuje při zvoleném kalibračním módu „Geochem“ přesně analyzovat stopové množství jednotlivých prvků, stejně i tak ale vysoké koncentrace. Prvky, jež je schopen přístroj v tomto módu detekovat jsou: *Mg, Al, Si, K, Ca, S, P, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, W, Zn, Hg, As, Pb, Bi, Se, Th, U, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb*. U tohoto módu lze dále podle hardwarových možností přístroje rozšířit detekovatelnost např. o tantal (*Ta*) či prvky vzácných zemin (rare earth elements - REE) jimiž jsou: *La, Ce, Nd, Pr, Y, Nb, Ba* (Ruční analyzátoři Delta, [b.r.]).

Samotná analýza vzorku probíhá ve dvou fázích v závislosti na síle paprsku, kde obě fáze jsou stejně dlouhé a trvají 45 sekund. V první fázi „Beam 1“ má paprsek napětí 50 kV, díky němuž je schopen detekovat prvky: *V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta, W, Hg, As, Se, Au, Pb, Bi, Rb, U, Sr, Y, Zr, Th, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr a Nd*. Poté se přepne do druhé fáze „Beam 2“ s napětím 10 kV a detekuje prvky: *Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti a Mn*. Nalezené prvky včetně jejich koncentrace je možné sledovat na displeji přímo během analýzy. Je zde zobrazeno i procento tzv. nedetekovatelných lehkých prvků (LE = light elements), což jsou prvky s protonovým číslem menším než 12, mezi něž náleží např. H, C, N, O, jež jsou význačné pro organické sloučeniny. (Ambrožová, 2015)

Analýza proběhla *ex situ* v laboratoři ručním měřením na předem připravených vzorcích v polyetylenových sáčcích (viz obr. 5.3.1).



*Obr. 5.3.1: Způsob ručního měření ex situ s přístrojem pro XRF analýzu (Ambrožová, 2015)*



*Obr. 5.3.2: Možnost ručního měření in situ s přístrojem pro XRF analýzu (spektrometry.cz)*

#### **5.4 Způsob vyhodnocení vzorků**

Ačkoliv vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb. mluví o rizikových prvcích obsažených v půdách zemědělského půdního fondu, tak byla i tak použita pro hodnocení koncentrací těchto prvků na lesních půdách, z důvodů obsažených v kapitole 3.3.2.

Data získaná pomocí XRF analýzy byly podrobeny statistickému vyhodnocení v programu Excel, kde se použil t-test pro nezávislé vzorky.

## 6 VÝSLEDKY

### 6.1 Rizikové prvky

Po provedení XRF analýzy sedmnácti vzorků půdy a deseti vzorků listí, byly výsledky seřazeny do následujících tabulek.

#### 6.1.1 Rizikové prvky v půdě

V sesbíraných a analyzovaných vzorcích byly detekovány v půdě tři rizikové prvky – *As*, *Pb* a *Zn*. Výsledky jsou sumarizovány v tab. 6.1.1.1, kde červeným a tučným písmem jsou zvýrazněny ty prvky, jež překročily limitní hranici podle vyhl. MŽP č. 13/1994 Sb. (rozklad lučavkou královskou, ostatní půdy), pro lepší čitelnost byla hranice detekovatelnosti (<LOD) nahrazena nulou.

Tab. 6.1.1.1 XRF analýzou zjištěné koncentrace rizikových prvků v půdách podél silnic kolem Vířské a Brněnské přehrady ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), (Petr, 2016)

Intenzita dopravy 0 - 500 voz/24 h												
Č.V.	Místo odběru	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Hg	Pb
1	Přibližovací cesta, Veselí	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	Přibližovací cesta, Veselí 2	0	0	0	0	0	0	82	0	0	0	77
3	Přibližovací cesta, Veselí 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67
4	Přibližovací cesta, VP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	Odvozní cesta, VP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80
6	Přibližovací cesta, VP	0	0	0	0	0	177	0	0	0	0	0
7	Přibližovací cesta, VP 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95
8	Přibližovací cesta, VP 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	Odvozní cesta, VP 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	Odvozní cesta, Rakovecká	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	Odvozní cesta, Skalky	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	61

Intenzita dopravy 501 - 3000 voz/24 h												
Č.V.	Místo odběru	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Hg	Pb
12	Silnice 38815, Vír	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	Silnice 38819, Chlum	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	Silnice 38815, Vír	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	Silnice, Hrázní	0	0	0	0	0	322	0	0	0	0	0
16	Silnice 388, bus. zast. Vír	0	0	0	0	0	182	0	0	0	0	0
17	Silnice 384, Rakovecká	0	0	0	0	0	126	0	0	0	0	0

(Pozn.- VP = Vířská přehrada)

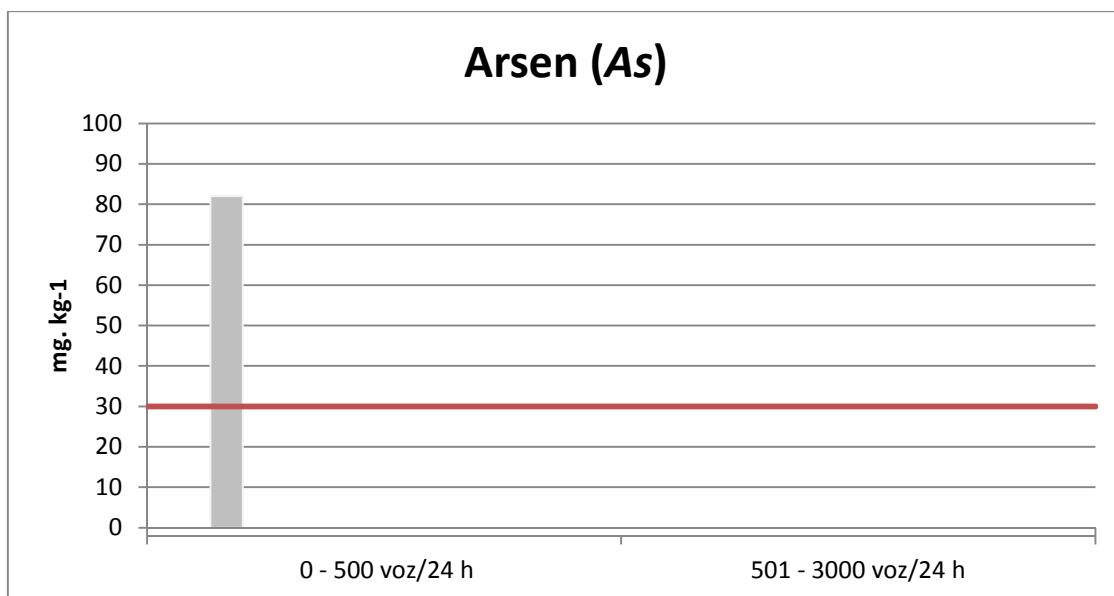


### 6.1.1.1 Arsen (As)

Arsen byl nalezen na jednom odběrném místě. Přesněji na příbližovací cestě u obce Veselí, kde hodnota jeho koncentrace činila  $82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (viz graf 6.1.1.1.1). Tato hodnota více jak dvojnásobně překračuje limitní koncentrace dané českou a slovenskou vyhláškou. Dále překračuje i britské, kanadské, maďarské a nizozemské limity.

Nicméně se statisticky jedná spíše o extrémní hodnotu, která nepoukazuje na jeho zvýšený výskyt v důsledku dopravy.

Graf 6.1.1.1.1 Výskyt arsenu na odběrových místech (Petr, 2016)

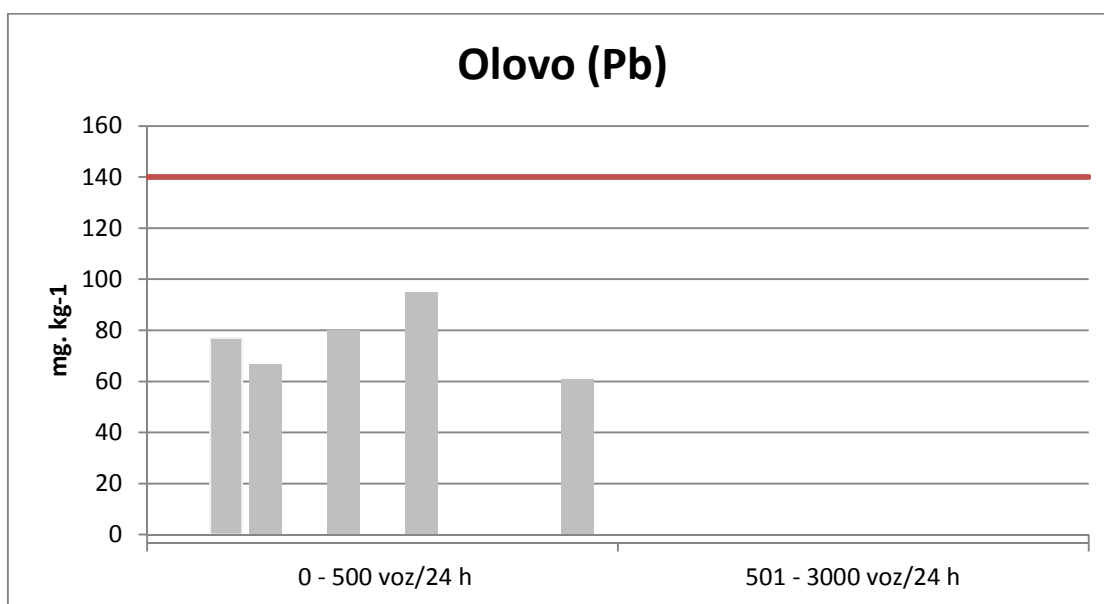


### 6.1.1.2 Olovo (Pb)

Olovo se vyskytovalo v několika případech kolem přibližovacích a odvozních cest, nicméně kolem silnic s vyšší intenzitou dopravy, se jeho zvýšené koncentrace nenalezly (viz graf 6.1.1.2.1). Ani v jednom případě koncentrace nepřekročily české limity. K překročení došlo pouze u švýcarských limitů ( $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Statisticky nebyl prokázán vliv dopravy na výskytu olova.

Graf 6.1.1.2.1 Výskyt olova na odběrových místech (Petr, 2016)

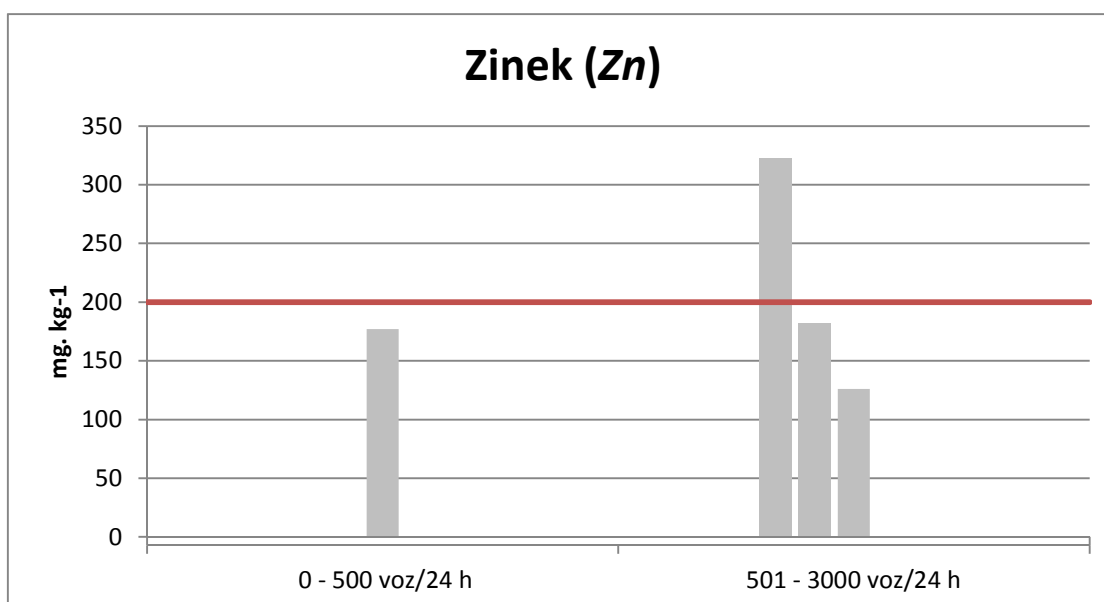


### 6.1.1.3 Zinek (Zn)

Výskyt zinku byl zaznamenán na čtyřech místech, v jednom případě u příbližovací cesty nedaleko Vírské přehrady a ve třech případech kolem silnic s vyšší intenzitou dopravy. Jeden vzorek u silnice Hrázní poblíž Brněnské přehrady překročil české limitní koncentrace ( $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Stejně tak překročil i britské, německé a švýcarské limity.

Statický vliv dopravy na výskyt zinku podél silnic nebyl nicméně průkazný.

Graf 6.1.1.3.1 Výskyt zinku na odběrových místech (Petr, 2016)



### 6.1.2 Rizikové prvky v listech

U listové XRF analýzy byl nalezen pouze zinek (Zn). Výsledky jsou sumarizovány v tab. 6.1.2.1, pro vyšší přehlednost byla hranice detekovatelnosti (<LOD) nahrazena nulou.

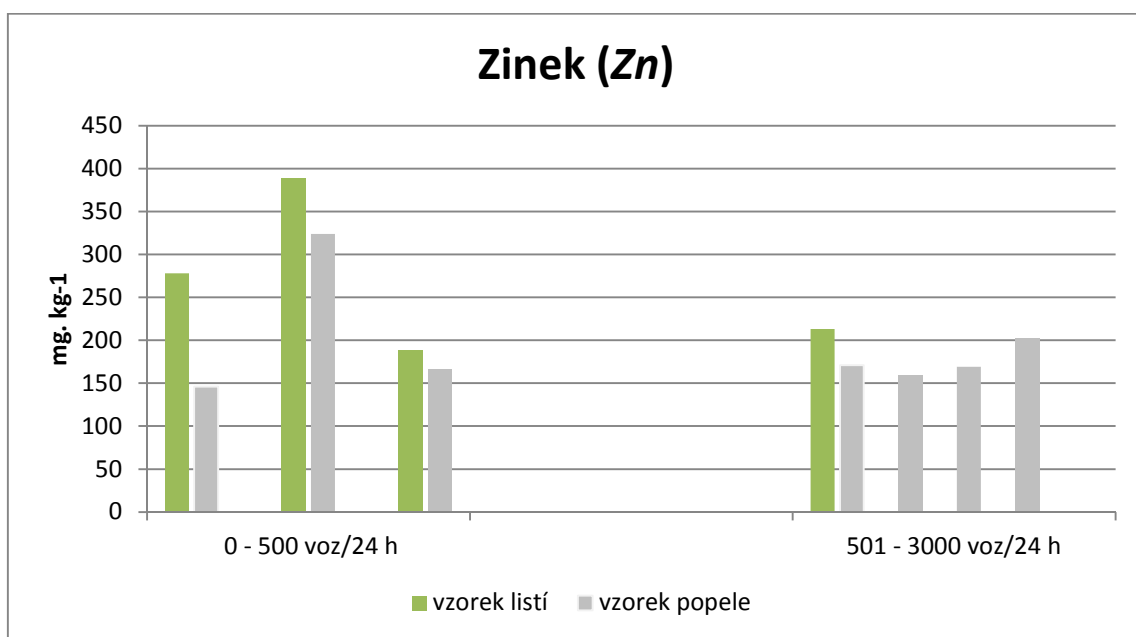
Tab. 6.1.2.1 XRF analýzou zjištěné koncentrace rizikových prvků v listech sesbíraných podél silnic kolem Vírské a Brněnské přehrady ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), (Petr, 2016)

<b>Intenzita dopravy 0 - 500 voz/24 h</b>												
Č.V.	Místo odběru	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Hg	Pb
1l	Odvozní cesta, VP 2	0	0	0	0	0	278	0	0	0	0	0
1l	Odvozní cesta, VP 2	0	0	0	0	0	146	0	0	0	0	0
2l	Odvozní cesta, Rakovecká	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2l	Odvozní cesta, Rakovecká	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3l	Odvozní cesta, VP	0	0	0	0	0	389	0	0	0	0	0
3l	Odvozní cesta, VP	0	0	0	0	0	324	0	0	0	0	0
4l	Odvozní cesta, Skalky	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4l	Odvozní cesta, Skalky	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5l	Přibližovací cesta, VP 2	0	0	0	0	0	188	0	0	0	0	0
5l	Přibližovací cesta, VP 2	0	0	0	0	0	166	0	0	0	0	0
<b>Intenzita dopravy 501 - 3000 voz/24 h</b>												
Č.V.	Místo odběru	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Hg	Pb
6l	Silnice 38815, Vír	0	0	0	0	0	213	0	0	0	0	0
6l	Silnice 38815, Vír	0	0	0	0	0	171	0	0	0	0	0
7l	Silnice 38819, Chlum	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7l	Silnice 38819, Chlum	0	0	0	0	0	159	0	0	0	0	0
8l	Silnice, Hrázní	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8l	Silnice, Hrázní	0	0	0	0	0	169	0	0	0	0	0
9l	Silnice 388, bus. zast. Vír	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9l	Silnice 388, bus. zast. Vír	0	0	0	0	0	202	0	0	0	0	0
10l	Silnice 384, Rakovecká	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10l	Silnice 384, Rakovecká	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Legenda</b>												
vzorek listí												
vzorek popele												

### 6.1.2.1 Zinek (Zn)

Zinek se vyskytoval téměř v polovině vzorků s koncentracemi od 146 do 541  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Nicméně u vzorků odebraných z okolí silnic s vyšší intenzitou dopravy byl zinek nalezen až na jeden případ jen v popelu a nikoliv v listech. Hodnoty jsou vizualizovaný v grafu 6.1.2.1.1.

Graf 6.1.2.1.1 *Koncentrace zinku ve vzorcích listí a popele (Petr, 2016)*



## 6.2 Makro- a mikroprvky

### 6.2.1 Zastoupení makroprvků v půdních vzorcích

Z makroprvků byly detekovány *Al*, *Ca*, *Fe*, *K* a *Si*. Podle Národního Geoportálu INSPIRE (2015) spadají všechny odebrané vzorky kolem Vírské přehrady do půdního subtypu - kambizem districká, s podložím z migmatitů, amfibolitů, nebo svorů a rul. U Brněnské přehrady se vzorky č. 10, 11 a 16 řadí do půdního subtypu - kambizem modální, s podložím z biotitických a dvojslídnych granitů a granodioritů. Vzorek č. 15 pak spadá do půdního subtypu – hnědozem modální, s podložím z dioritů a metadioritů. Jednotlivé zastoupení prvků je možné shlédnout v tabulce 6.2.1.1.

Tab. 6.2.1.1 *Procentuální zastoupení detekovaných makroprvků v půdách podél silnic kolem Vírské a Brněnské přehrady (Petr, 2016)*

<b>Intenzita dopravy 0 - 500 voz/24 h</b>						
<b>Č.V.</b>	<b>Místo odběru</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>
1	Přibližovací cesta, Veselí	8,88	19,54	2,258	0	4,19
2	Přibližovací cesta, Veselí 2	8,24	23,26	2,5	0,099	3,65
3	Přibližovací cesta, Veselí 3	5,99	23,41	2,213	0,447	3
4	Přibližovací cesta, VP	5,03	23,15	1,789	0,454	2,02
5	Odvozní cesta, VP	5,74	23	1,929	0,324	1,94
6	Přibližovací cesta, VP	4,52	19,03	1,668	0,545	2,03
7	Přibližovací cesta, VP 2	5,39	29,75	1,789	0,069	2,4
8	Přibližovací cesta, VP 2	6,99	27,53	2,415	0	2,22
9	Odvozní cesta, VP 2	6,55	28,87	2,367	0,047	1,87
10	Odvozní cesta, Rakovecká	5,71	23,89	1,425	0,861	2,59
11	Odvozní cesta, Skalky	6	22,19	1,377	1,131	2,51

<b>Intenzita dopravy 501 - 3000 voz/24 h</b>						
<b>Č.V.</b>	<b>Místo odběru</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>
12	Silnice 38815, Vír	6,62	16,58	0,896	3,2	4,25
13	Silnice 38819, Chlum	7,95	20,74	1,875	1,36	3,85
14	Silnice 38815, Vír	6,53	15,17	0,836	4,02	4,76
15	Silnice, Hrázní	5,49	17,04	1,158	2,78	3,37
16	Silnice 388, bus. zast. Vír	4,98	14,76	1,166	2,07	3,38
17	Silnice 384, Rakovecká	5,39	16,25	1,242	2,1	3,79

## 6.2.2 Zastoupení mikroprvků v půdních vzorcích

Mikroprvky jsou ty, jež mají v zemské kůře zastoupení pod jedno váhové procento. Detekovány s nenulovým množstvím byly následující prvky: *P, S, Mn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn* a *Ba*. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 6.2.2.1, kde pro vyšší přehlednost byla hranice detekovatelnosti (<LOD) nahrazena nulou.

Tab. 6.2.2.1 Zastoupení detekovaných mikroprvků v půdách podél silnic kolem Vírské a Brněnské přehrady ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), (Petr, 2016)

<b>Intenzita dopravy 0 - 500 voz/24 h</b>											
<b>Č.V.</b>	<b>Místo odběru</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mn</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Sn</b>	<b>Ba</b>
1	Přibližovací cesta, Veselí	0	0	0	151	33	31	214	13	0	0
2	Přibližovací cesta, Veselí 2	0	0	0	234	70	0	245	17	0	533
3	Přibližovací cesta, Veselí 3	0	0	0	148	51	0	250	9	43	537
4	Přibližovací cesta, VP	0	0	0	172	59	0	291	7	0	0
5	Odvozní cesta, VP	1401	1108	0	142	48	31	231	0	0	595
6	Přibližovací cesta, VP	1538	433	0	195	67	0	182	11	42	522
7	Přibližovací cesta, VP 2	1732	0	0	192	63	44	344	10	0	548
8	Přibližovací cesta, VP 2	4400	0	0	273	47	0	298	7	0	0
9	Odvozní cesta, VP 2	0	0	0	291	43	0	211	8	0	0
10	Odvozní cesta, Rakovecká	0	0	0	92	129	26	307	7	0	0
11	Odvozní cesta, Skalky	0	0	0	98	88	34	271	0	0	511
<b>Intenzita dopravy 501 - 3000 voz/24 h</b>											
<b>Č.V.</b>	<b>Místo odběru</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mn</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Sn</b>	<b>Ba</b>
12	Silnice 38815, Vír	0	752	0	77	294	0	101	0	0	448
13	Silnice 38819, Chlum	1681	0	0	115	128	27	193	0	0	511
14	Silnice 38815, Vír	0	1130	2300	46	211	0	61	0	0	673
15	Silnice, Hrázní	2400	824	0	87	238	23	178	0	40	1071
16	Silnice 388, bus. zast. Vír	0	837	0	78	214	0	98	0	0	681
17	Silnice 384, Rakovecká	2000	887	1700	82	188	0	152	0	0	675

## 7 DISKUSE

### Rizikové prvky v půdních vzorcích

Po zanalyzování půdních vzorků byly nalezeny koncentrace zinku (*Zn*), olova (*Pb*) a jedna extrémní hodnota arsenu (*As*). V tab. 7.1 jsou srovnány průměrné hodnoty naměřených koncentrací s těmi v Evropě a v České republice.

Tab. 7.1 *Střední hodnoty obsahu rizikových prvků ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) v lesních půdách (v hloubce 0 - 10 cm) po rozkladu lučavkou královskou (upraveno dle De Vos et Cools, 2011; Rotter et al., 2013; Petr, 2016)*

	<b>Pb</b>		<b>Zn</b>	
	průměr	medián	průměr	medián
Evropské země	36,1	21,3	47,1	31,2
Česká republika	35,2	29,7	49,1	44,2
Naměřené hodnoty	22,4	0	47,5	0

Ačkoliv se naměřené hodnoty průměrem dají srovnat s Českou republikou i evropskými zeměmi, tak medián je nulový, což vypovídá o tom, že nedochází k antropogennímu vnosu nalezených rizikových prvků. Nebyla ani potvrzena počáteční hypotéza, tedy že vliv dopravy ovlivňuje množství koncentrace rizikových prvků v půdách kolem silničních komunikací. Vzorky byly odebírány od lesních cest s intenzitou dopravy 0-500 vozidel/24 hodin, kde bylo převážně nalezeno *Pb*, a silničních komunikací s intenzitou dopravy 500–3000 vozidel/24 hodin, u kterých se zase našel *Zn*. Nicméně to i tak neznamena, že doprava na výskyt rizikových prvků v půdách kolem cest nemá vliv. Důvodem mohou být různě nastavené faktory, jež neobjevily závislost, ať už právě zkoumaná intenzita dopravy, nebo dále pak vlivy, na které nebyl brán zřetel (stáří vzniku komunikace / cesty či její konstrukční rychlost), což neumožnilo prokázání počáteční hypotézy.

Podobnou problematikou, akorát se zaměřením na zemědělské půdy v České republice, se zabývala např. Ambrožová (2015), která prokázala zvýšený výskyt koncentrace rizikových prvků (přesněji *Cu* a *Pb*) vlivem dopravy, ta ale musela přesahovat intenzitu 25 000 vozidel/24 hodin. De Silva (2016) prokázal, že starší komunikace (30+ let) vykazovaly vyšší koncentrace *Pb* ( $143,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) při intenzitě



dopravy nad 15 000 vozidel/24 hodin a Zn ( $88,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) při intenzitě 5000–10 000 vozidel/24 hodin.

Dalším důvodem, proč se *Pb* nevyskytovalo ve větších množstvích v závislosti na dopravě, může být to, že vzorky nebyly odebrány od křižovatky. To právě zkoumal Aslam et al. (2013) a zjistil, že množství olova ve vzorcích půdy kolem silnic s vysokou intenzitou dopravy nepřesahovalo  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , pokud se tam nevyskytovala křižovatka. Pokud však ano, tak vzorky přesahovaly  $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  olova.

Nakonec malý výskyt *Pb* může být zapříčiněn i tím, že se pohonné hmoty přestaly obohacovat olovnatými sloučeninami a nalezené koncentrace tak mohou být známkou kontaminace, jež proběhla v minulosti a přetrvávala dodnes (Li et al., 2004).

A vysvětlením, proč se nenašly zbylé rizikové prvky, může být nízký či nulový výskyt, který neumožnil jejich detekci (detekční limit přístroje je 3 ppm), kde např. *Cd*, *Hg* a *Mo* mají průměrné pozadové hodnoty v půdách pod 1 ppm. Rotter et al. (2013) pak uvádí, že lesní porosty jsou dlouhodobě vystavovány zvýšené koncentraci *Cd* a *Cu* spíše na severu Moravy.

### Makro- a mikroprvky v půdních vzorcích

Krom rizikových prvků byly dále zkoumány i další makro- a mikroprvky, kde jejich koncentrace je přímo závislá na půdotvorném substrátu. Srovnání naměřených výsledků s průměrnými hodnotami je možné shlédnout v tabulce 7.2.

Tab. 7.2 Procentuální srovnání naměřených makroprvků v odebraných půdních vzorcích s průměrnými hodnotami (upraveno dle Ulbrichová, [b.r.]; Petr, 2016)

Č.v. / Prvek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Prům. hodnoty
Al	8,9	8,2	6,0	5,0	5,7	4,5	5,4	7,0	6,6	5,7	6,0	6,6	8,0	6,5	5,5	5,0	5,4	6,7
Si	19,5	23,3	23,4	23,2	23,0	19,0	29,8	27,5	28,9	23,9	22,2	16,6	20,7	15,2	17,0	14,8	16,3	33,0
K	2,3	2,5	2,2	1,8	1,9	1,7	1,8	2,4	2,4	1,4	1,4	0,9	1,9	0,8	1,2	1,2	1,2	1,8
Ca	0	0,1	0,4	0,5	0,3	0,5	0,1	0	0	0,9	1,1	3,2	1,4	5,0	2,8	2,1	2,1	2,0
Fe	4,2	3,7	3,0	2,0	1,9	2,0	2,4	2,2	1,9	2,6	2,5	4,3	3,9	4,8	3,4	3,4	3,8	3,2

Po srovnání s průměrnými hodnotami je vidět, že se železo (*Fe*) a draslík (*K*) nevychylují od průměru, hliník (*Al*) pak jen s odchylkou do 2%. Vápník (*Ca*) se pak v okolí lesních cest (vzorek č. 1-11) vyskytuje v menším množství, než v okolí silničních komunikací (vzorek č. 12-17), které odpovídají průměru. Na nedostatek vápníku poukazuje De Vos et Cools (2011), což Šrámek et al. (2014) zdůvodňuje kromě dlouhodobé acidifikace většiny lesů České republiky i tím, že se fixuje v buněčných stěnách či šťavelanech, čímž se zabraňuje jeho transferu z rostlinných tkání zpátky do půdy.

V rámci detekovatelných mikroprvků nebyl sodík (*Na*) a chlór (*Cl*) nalezen. Sodík z důvodu nemožnosti detekce, neboť přístroj není schopen nalézt prvky s protonovým číslem nižším než 12. Za to však detekce schopný chlór se v půdách nenašel. To by mohl vysvětlovat v okolí Vírské přehrady fakt, že spadá do ochranného pásma a je zde zakázáno používání posypových solí. Na druhou stranu se ale kolem Brněnské přehrady posypové soli používat mohou a zde nalezen také nebyl. Tu by se ovšem měla vzít v potaz doba odběru vzorků (podzim), Bäckström et al. (2004) zkoumal sezónní výskyt aniontů v půdních roztocích u silniční komunikace na dvou lokalitách ve Švédsku a zjistil, že během zimy se mobilita a koncentrace rozpuštěného sodíku a chloridu dramaticky zvýšila v důsledku používání posypových solí.

Nebyl nalezen ani antimon (*Sb*), který je často spojován se silniční dopravou (Iijima et al., 2008). Adriano (2001) uvádí jeho přirozený obsah v půdě s rozmezím 0,2-10 mg · kg<sup>-1</sup>. Z tohoto důvodu nemusel být detekován.

Nakonec bylo nalezeno poměrně velké množství fosforu (*P*) v rozmezí 0,14-0,44 %, při porovnání s průměrnou koncentrací (0,04 %), kterou uvádí Ulbrichová [b.r.].

### **Rizikové prvky v odebraném listí**

Co se týče analýzy listí, tak byl nalezen z rizikových prvků pouze zinek v poměrně vysokých koncentracích (146–324 mg · kg<sup>-1</sup>). Rautio et al. (2010) v monitoringu ICP forests uvádí hodnoty zinku v listech v rozmezí 11-54 mg · kg<sup>-1</sup>. Brown et al. (1993) pak uvádí, že koncentrace nad 100 mg · kg<sup>-1</sup> mohou být pro rostliny považovány za toxické a Němeček et al. (2010) píše o zinku jako vysoce mobilním

prvku v půdě a stejně tak jeho velmi snadném transferu do rostlin. Zinek obsažený v listech byl ale nalezen na více místech, než ten v půdě. Tudíž by se dalo uvažovat o vstupu tohoto prvku do rostlin jiným způsobem, než v důsledku dopravy, na kterou nebyla ani statisticky prokázána závislost.

Olovo nedetekováno v listech by vysvětlovala jeho nízká mobilita a fakt, že byl u odebraných půdních vzorků nalezen v koncentracích, které odpovídají přirozeným pozadíovým hodnotám orníc v ČR, které uvádí Němeček et al. (2010).

A důvod, proč nebyly nalezeny další rizikové prvky, může být opět detekční limit přístroje či to, že se koncentrují v jiných částech rostliny. Yelpatyevsky et al. (1995) uvádí, že ve znečištěném ekosystému se koncentrují rizikové prvky až padesáti násobně víc v kůře, než v listech.

## 8 ZÁVĚR

Analytickým měřením *ex situ* pomocí přístroje Delta 50, určeným pro XRF analýzu, se zjistilo prvkové složení všech sedmnácti odebraných vzorků z okolí Vířské a Brněnské přehrady. Vzorky byly odebírány z míst s důrazem na rozdílnost intenzity dopravy, kde byla část odebrána z lesních cest, jež se vyznačují malou intenzitou dopravy (0–500 vozidel/24 h) a další část byla odebrána ze silničních komunikací s větší intenzitou (501 –3000 vozidel/24 h).

Po analyzování výsledků byly v odebraných vzorcích nalezeny tři z jedenácti rizikových prvků, mezi něž patří arsen (*As*), olovo (*Pb*) a zinek (*Zn*). Ostatní rizikové prvky (*Cd*, *Cr*, *Co*, *Cu*, *Hg*, *Mo*, *Ni*, *V*) nebyly detekovány.

K posouzení koncentrací rizikových prvků byla použita vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb., kde její limity byly překročeny ve dvou případech u arsenu (*As*) a zinku (*Zn*). Nicméně po statistickém šetření nebyla s dostatečnou průkazností objevena spojitost mezi intenzitou dopravy a zvýšenou koncentrací rizikových prvků v půdě.

A ačkoliv tato spojitost nebyla nalezena, tak to neznamená, že by šetření neměla probíhat dále. Současné hodnoty mohou v budoucnu případně pomoci při srovnání výsledků za uplynulou dobu.

## 9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

ADRIANO, D.C. *Trace Elements in Terrestrial Environments* [online]. New York, NY: Springer New York, 2001 [cit. 2016-04-03]. DOI: 10.1007/978-0-387-21510-5. ISBN 978-1-4684-9505-8.

AMBROŽOVÁ, Pavlína. *Geochemická charakteristika půdního prostředí se zaměřením na kontaminaci půd podél vybraných silničních komunikací*. Brno, 2015. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně.

ANKE, Manfred. *Vanadium – An element both essential and toxic to plants, animals and humans?* 2004, *Anal. Real Acad. Nac. Farm.* 70: 961

*Arnika* [online]. 2014 [cit. 2016-03-01]. Dostupné z: <http://arnika.org/>

ASLAM, Junaid, Saeed Ahmad KHAN a Sheba Haque KHAN. Heavy metals contamination in roadside soil near different traffic signals in Dubai, United Arab Emirates. *Journal of Saudi Chemical Society* [online]. 2013, **17**(3), 315-319 [cit. 2016-03-26]. DOI: 10.1016/j.jscs.2011.04.015. ISSN 13196103. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1319610311000846>

Atomová absorpční spektrometrie. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016 [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Atomov%C3%A1\\_absorp%C4%8Dn%C3%AD\\_spektrometrie](https://cs.wikipedia.org/wiki/Atomov%C3%A1_absorp%C4%8Dn%C3%AD_spektrometrie)

BÄCKSTRÖM, Mattias, Stefan KARLSSON, Lars BÄCKMAN, Lennart FOLKESON a Bo LIND. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research* [online]. 2004, **38**(3), 720-732 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.watres.2003.11.006. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135403006353>

BARTHELMY, David. Mineral Species containing Mercury. In: *Mineralogy database* [online]. 2014 [cit. 2016-03-06]. Dostupné z: <http://webmineral.com/chem/Chem-Hg.shtml#.VtyiwNLhCM->

BENEŠ, Stanislav. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část I, Obsahy, akumulace a kritéria hodnocení prvků v zemědělských půdách*. Praha: Ministerstvo zemědělství České republiky, 1993. ISBN 80-7084-051-X

BROWN, Patrick H., Ismael CAKMAK a Qinglong ZHANG. Form and Function of Zinc Plants. *Zinc in Soils and Plants* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, , 93 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1007/978-94-011-0878-2\_7. ISBN 978-94-010-4380-9. Dostupné z: [http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-011-0878-2\\_7](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-011-0878-2_7)

CIBULKA, Jiří. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vyd. Praha: Academia, 1991, ISBN 80-200-0401-7

DE SILVA, Shamali, Andrew S. BALL, Trang HUYNH a Suzie M. REICHMAN. Metal accumulation in roadside soil in Melbourne, Australia: Effect of road age, traffic density and vehicular speed. *Environmental Pollution* [online]. 2016, **208**, 102-109 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.09.032. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026974911530083X>

DE VOS, Bruno a Nathalie COOLS. *Second European Forest Soil Condition Report: Volume I: Results of the BioSoil Soil Survey*. INBO.R.2011.35. Research Institute for Nature and Forest, Brussel, 2011, 369 s.

ĎURŽA, Ondrej, KHUN Miloslav. *Environmentálna geochémia niektorých ťatých kovov*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2002, ISBN 80-223-1657-1

EIKMANN, Th., KLOKE, A., *Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden*. 1991. Mitt. VDLUFA 1

FOLKESON, Lennart, Torleif BÆKKEN, Mihael BRENČIČ, Andrew DAWSON, Denis FRANCOIS, Petra KUŘIMSKÁ, Teresa LEITAO, Roman LIČBINSKÝ and Martin VOJTĚŠEK. *Water in road structures:: Movement, Drainage & Effects*. Springer Science + Business Media, 2009, ISBN 978-1-4020-8562-8

GLASCOCK, Michael D. Overview of Neutron Activation Analysis. In: *Archaeometry Laboratory: University of Missouri Research Reactor* [online]. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: [http://archaeometry.missouri.edu/naa\\_overview.html](http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html)

GOTVALDOVÁ, Vladana. *Limitní hodnoty ekotoxigologicky významných anorganických složek půd a kalů*. In: ČÍŽEK, Zdeněk. *Těžké kovy: sborník referátů*. Dopln. dot. Praha: BIJO, 1993

HJORTENKRANS, David S. T., Bo G. BERGBÄCK a Agneta V. HÄGGERUD. Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science* [online]. 2007, **41**(15), 5224-5230 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1021/es070198o. ISSN 0013-936x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es070198o>

HOLOUBEK, Ivan. *Chemie životního prostředí III - Pedosféra: Znečištění půd*. In: *Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí* [online]. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: <http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-iii/chzp-iii-pedosfera-07-znecisten-pud.pdf>

HOODA, P.S., A. MILLER a A.C. EDWARDS. The distribution of automobile catalyts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of The Total Environment* [online]. 2007, **384**(1-3), 384-392 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.05.040. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969707006390>

HRUDOVÁ, Eva. *Abionozologie pro rostlinolékaře: Poškození rostlin polutanty v ovzduší* [online]. [cit. 2016-02-23]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_291\\_sklad/frvs/hrudova/index\\_soubory/Page2836.htm](http://web2.mendelu.cz/af_291_sklad/frvs/hrudova/index_soubory/Page2836.htm)

HOUSEROVÁ P., JANÁK K., KUBÁŇ P., PAVLÍČKOVÁ J., KUBÁŇ V. *Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení*. *Chemické listy*. 2006, č. 10, [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006\\_10\\_862-876.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006_10_862-876.pdf)

ICP-OES. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016 [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/ICP-OES>

IJIMA, Akihiro, Keiichi SATO, Kiyoko YANO, Masahiko KATO, Kuniyoshi KOZAWA a Naoki FURUTA. Emission Factor for Antimony in Brake Abrasion Dusts as One of the Major Atmospheric Antimony Sources. *Environmental Science* [online].

2008, **42**(8), 2937-2942 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1021/es702137g. ISSN 0013-936x.  
Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es702137g>

JANDÁK Jiří, PRAX Alois, POKORNÝ Eduard. *Půdoznalství*. 1. vyd. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2001. ISBN 80-715-7559-3

JOHNSON, Brian, John LEETHEM a Keith LINTON. *Effective XRF Field Screening of Lead in Soil* [online]. 1995, 629 - 642 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://info.ngwa.org/gwol/pdf/950161762.PDF>

KABATA-PENDIAS, Alina. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2011, ISBN 14-200-9368-1

KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ J. *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*. Chemické listy. 2002, č. 7, [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002\\_07\\_05.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_07_05.pdf)

KALACH Pavel, TRÍSKA Jan, KOLÁŘ Ladislav, JÍROVCOVÁ Eva. *Chemie životního prostředí*. 2. dopl. vyd. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2010. ISBN 978-807-3942-328

KALNICKY, D., a SINGHVI, R. *Field portable XRF analysis of environmental samples*. Journal of Hazardous Materials, 2001, č. 83, pp 93-122.

KILBRIDE, C., J. POOLE a T.R. HUTCHINGS. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP–OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution* [online]. 2006, **143**(1), 16-23 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.11.013. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749105005725>

Kontaminace. In: *Ochrana půdy* [online]. 2014 [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: <http://www.ochrana-pudy.cz/hrozby-pro-pudu/kontaminace/kontaminace/2014/09/06/>

KOVAŘÍKOVÁ, Hana. *Vliv automobilové dopravy na životní prostředí* [online]. [cit. 2016-03-09]. Dostupné z: [http://envi.upce.cz/pisprace/ks\\_pha/kovarikova.pdf](http://envi.upce.cz/pisprace/ks_pha/kovarikova.pdf)

KULÍKOVÁ, A., HARTMANN V., NĚMEČEK J. *Stopové prvky v hnědých půdách*. 1989 Rostlinná výroba. 35 (1): 17-28



LEPORA, Nathan. *Molybdenum*. New York: Marshall Cavendish Benchmark, 2007. ISBN 978-0-7614-2201-3

LI, Xiangdong, Siu-lan LEE, Sze-chung WONG, Wenzhong SHI a Iain THORNTON. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution* [online]. 2004, **129**(1), 113-124 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.envpol.2003.09.030. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749103003889>

LU, Anxiang, Xiangyang QIN, Jihua WANG, Jiang SUN, Dazhou ZHU a Ligang PAN. *Determination of Cr, Zn, As and Pb in Soil by X-Ray Fluorescence Spectrometry Based on a Partial Least Square Regression Model* [online]. 2011, 563 [cit. 2016-03-18]. DOI: 10.1007/978-3-642-18333-1\_67. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-18333-1\\_67](http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-18333-1_67)

*Národní Geoportál INSPIRE* [online]. 2015 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <https://geoportal.gov.cz/web/guest/map>

NĚMEČEK Jan, VÁCHA Radim, PODLEŠÁKOVÁ Eliška. *Hodnocení kontaminace půd v ČR*. 1. vyd., Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v.v.i., 2010, ISBN 978-80-86561-02-4

Neutron activation analysis. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016 [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Neutron\\_activation\\_analysis](https://en.wikipedia.org/wiki/Neutron_activation_analysis)

NIU, Jianjun, Pat E. RASMUSSEN, Amanda WHEELER, Ron WILLIAMS a Marc CHÉNIER. Evaluation of airborne particulate matter and metals data in personal, indoor and outdoor environments using ED-XRF and ICP-MS and co-located duplicate samples. *Atmospheric Environment* [online]. 2010, **44**(2), 235-245 [cit. 2016-03-18]. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.10.009. ISSN 13522310. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009008577>

Norrström, A.-C. & Jacks, G. *Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving deicing salts*. 1998, *Science of the Total Environment* 218, pp. 161–174

Ochrana půdy. In: *Ministerstvo životního prostředí*. [online]. 2016 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/cz/ochrana\\_pudy](http://www.mzp.cz/cz/ochrana_pudy)

OTONES, V., ÁLVAREZ-AYUSOA E., GARCÍA-SÁNCHAZ A., SANTA REGINA I., MURCIEGO A. *Arsenic distribution in soils and plants of an arsenic impacted former mining area*. *Environmental pollution*. 2011, č. 159, 2637-2647

PARSONS, Chris, Eva MARGUI GRABULOSA, Eric PILI, Geerke H. FLOOR, Gabriela ROMAN-ROSS a Laurent CHARLET. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2013, **262**, 1213-1222 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.001. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412007078>

PAVLÍKOVÁ, Daniela, PAVLÍK Milan, MATĚJŮ Ladislava, BALÍK Jiří. *Ekotoxikologie*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2007, ISBN 978-80-213-1690-4

*Periodická tabulka: Chemické prvky* [online]. 2016 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/>

PISKAČ, Pavel. *Ekotoxikologická databáze*. [online]. 2004 [cit. 2016-03-01]. Dostupné z: <http://www.piskac.cz/ETD/Default.htm>

Potential pollutants, their sources and their impacts. In: *Food and Agriculture Organization of the United Nation* [online]. 2016 [cit. 2016-03-04]. Dostupné z: <http://www.fao.org/docrep/x5624e/x5624e04.htm#1.1>

Předpis 350/2002 Sb. In: *Poslanecká sněmovna parlamentu České republiky* [online]. [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: <http://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=350&r=2002>

RADU, Tanja a Dermot DIAMOND. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **171**(1-3), 1168-1171 [cit. 2016-03-19]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.062. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940900987X>

RAUTIO, P., FÜRST A., STEFAN K., RAITIO H. a BARTELS U. Sampling and Analysis of Needles and Leaves. 19 pp. Manual Part XII. In: *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. 2010, UNECE, ICP Forests Programme Co-ordinating Centre, Hamburg. ISBN: 978-3-926301-03-1.

REHDER, Dieter. Chapter 5. Vanadium. Its Role for Humans. In: *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases*. 2013, Metal Ions in Life Sciences 13. Springer. pp. 139–169

ROTTER, Pavel, ŠRÁMEK Vít, VÁCHA Radim, BORŮVKA Luboš, FADRHONSKÁ Věra, SÁŇKA Milan, DRÁBEK Ondřej, VORTELOVÁ Lucie. *Rizikové prvky v lesních půdách: review*. *Zprávy lesnického výzkumu*, 58, 2013, (1): 17 – 27, [online]. [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.vulhm.cz//sites/File/ZLV/fulltext/283.pdf>

Rozhodnutie MP SR č. 531/1994 – 540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok č. 531/1994 - 540

Ruční analyzátoři Delta. *Spektrometry* [online]. [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: [http://www.spektrometry.cz/spektrometry/dle\\_prumyslu\\_zivotni\\_prostredi\\_geologie.php](http://www.spektrometry.cz/spektrometry/dle_prumyslu_zivotni_prostredi_geologie.php)

RUMSBY, Andrew. Analysis of Soil Samples Using a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF). In: *Marlborough District Council* [online]. 2013 [cit. 2016-03-14]. Dostupné z: <http://www.marlborough.govt.nz/Your-Council/Meetings/2014-Council-Meetings/~media/Files/MDC/Home/Your%20Council/Order%20Papers%20and%20Minutes/2014/Attachments/AnalysisofSoilSamplesUsingaPortable%20XRay%20FluorescenceSpectrometryXRFPDPLtd2013.ashx>

SÁNCHEZ-RODAS, D., W. T. CORNS, B. CHEN a P. B. STOCKWELL. Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Journal of Analytical Atomic*

*Spectrometry* [online]. 2010, **25**(7), 933- [cit. 2016-03-18]. DOI: 10.1039/b917755h. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b917755h>

SINGH, Samiksha, Parul PARIHAR, Rachana SINGH, Vijay P. SINGH a Sheo M. PRASAD. Heavy Metal Tolerance in Plants: Role of Transcriptomics, Proteomics, Metabolomics, and Ionomics. *Frontiers in Plant Science* [online]. 2016, **6**, - [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.3389/fpls.2015.01143. ISSN 1664-462x. Dostupné z: <http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fpls.2015.01143/abstract>

SOODAN, Rajneet Kour, Yogesh B. PAKADE, Avinash NAGPAL a Jatinder Kaur KATNORIA. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. *Talanta* [online]. 2014, **125**, 405-410 [cit. 2016-03-16]. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.02.033. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914014001313>

SUN, Hongbing, John ALEXANDER, Brita GOVE a Manfred KOCH. Mobilization of arsenic, lead, and mercury under conditions of sea water intrusion and road deicing salt application. *Journal of Contaminant Hydrology* [online]. 2015, **180**, 12-24 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2015.07.002. ISSN 01697722. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169772215300073>

ŠARAPATKA, Bořivoj a Zoltán BEDRNA. *Kvalita a degradace půdy*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, 2002. ISBN 80-244-0584-9.

ŠRÁMEK, Vít, Radek NOVOTNÝ, Kateřina NEUDERTOVÁ-HELLEBRANDOVÁ, Tomáš ČIHÁK a Věra FADRHOŇSOVÁ. *Vápnění lesů v České republice*. Praha: Ministerstvo zemědělství ve spolupráci s Výzkumným ústavem lesního hospodářství, 2014. ISBN 978-80-7434-150-2.

TANKARI DAN-BADJO, Abdourahamane, Guido RYCHEN a Cecile DUCOULOMBIER. Pollution maps of grass contamination by platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons from road traffic. *Agronomy for Sustainable Development* [online]. 2008, **28**(4), 457-464 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1051/agro:2008032. ISSN 1774-0746. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1051/agro:2008032>

TROMBULAK, Stephen C., Christopher A. FRISSELL a Cecile DUCOULOMBIER. Review of Ecological Effects of Roads on Terrestrial and Aquatic Communities. *Conservation Biology* [online]. 2000, **14**(1), 18-30 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1046/j.1523-1739.2000.99084.x. ISSN 08888892. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1046/j.1523-1739.2000.99084.x>

ULBRICHOVÁ, Iva. *Těžké kovy*. [online]. [cit. 2016-02-24]. Dostupné z: [http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta\\_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovy](http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovy)

ULBRICHOVÁ, Iva. *Les a půda*. [online]. [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: [http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta\\_EKOL/lesapuda/lesapuda.htm](http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_EKOL/lesapuda/lesapuda.htm)

US EPA: Method 6200: Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. In: *United States Environmental Protection Agency* [online]. 2007 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf>

VANCOTT, R., MCDONALD, B. a SEELOS, A. *Standard Soil Sample Preparation Error and Comparison of Portable XRF to Laboratory AA Analytical Results*. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A, 1999, 422, pp 801-804

*Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu*. In: 13/1994 Sb.

WERKENTHIN, Moritz, Björn KLUGE a Gerd WESSOLEK. Metals in European roadside soils and soil solution – A review. *Environmental Pollution* [online]. 2014, **189**, 98-110 [cit. 2016-03-09]. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.02.025. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749114000761>

WONG, Coby S.C., Xiangdong LI a Iain THORNTON. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution* [online]. 2006, **142**(1), 1-16 [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.09.004. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749105004811>

YELPATYEVSKY, P.V., V.S. ARGHANOVA a T.N. LUTSENKO. Heavy metals in polluted ecosystem of an oak forest. *Science of The Total Environment* [online]. 1995, **162**(1), 13-18 [cit. 2016-04-03]. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04321-Q. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004896979504321Q>

ZACHARIÁŠOVÁ, Milena. Prvky a minerální látky. In: *Vysoká škola chemicko-technická v Praze*. [online]. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: [http://web.vscht.cz/~dolezala/CHPC/2%20Miner%C3%A1ln%C3%AD%201%C3%A1tky\\_cvi%C4%8Den%C3%AD.pdf](http://web.vscht.cz/~dolezala/CHPC/2%20Miner%C3%A1ln%C3%AD%201%C3%A1tky_cvi%C4%8Den%C3%AD.pdf)

## **10 SEZNAM OBRÁZKŮ**

*Obr. 3.2.2.1 Chování polutantů v půdě*

*Obr. 3.2.2.2 Depozice rtuti v jezerních sedimentech*

*Obr. 3.4.1.1 Zdroje a cesty kontaminantů v prostředí vozovky*

*Obr. 3.4.1.2 Transport a aktivita posypových solí*

*Obr. 3.4.2.1 Způsob šíření polutantů do okolí v blízkosti silnice*

*Obr. 4.1.1.1 Princip fungování XRF analýzy*

*Obr. 5.2.1 Místo odběru – odvozní cesta, Skalky*

*Obr. 5.2.2 Místo odběru – silnice, Hrázní*

*Obr. 5.2.3 Vysušené vzorky v polyethylenových sáčkách*

*Obr. 5.2.4 Spálené vzorky v peci při teplotě 300°C*

*Obr. 5.3.1 Způsob ručního měření ex situ s přístrojem pro XRF analýzu*

*Obr. 5.3.2 Možnost ručního měření in situ s přístrojem pro XRF analýzu*

## 11 SEZNAM TABULEK

Tab. 3.3.1.1 *Antropogenní a geogenní zátěže půd v kritických oblastech ČR (% vzorků, jež přesahují limit kontaminace rizikovými prvky)*

Tab. 3.3.3.1 *Maximální přípustné hodnoty rizikových prvků v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu*

Tab. 3.3.3.2 *Požadované hodnoty rizikových prvků (svrchní hranice variability) v holorganických horizontech lesních půd (Němeček et al., 2010)*

Tab. 3.3.3.3 *Požadované hodnoty rizikových prvků v České republice a ve světě*

Tab. 3.3.3.4 *Přehled limitních hodnot rizikových prvků (mg. kg<sup>-1</sup>) v České Republice a dalších vybraných zemích*

Tab. 6.1.1.1 *XRF analýzou zjištěné koncentrace rizikových prvků v půdách podél silnic kolem Vírské a Brněnské přehrady (mg. kg<sup>-1</sup>)*

Tab. 6.2.1.1 *Procentuální zastoupení detekovaných makroprvků v půdách podél silnic kolem Vírské a Brněnské přehrady*

Tab. 6.2.2.1 *Procentuální zastoupení detekovaných mikroprvků v půdách podél silnic kolem Vírské a Brněnské přehrady*

Tab. 7.1 *Střední hodnoty obsahu rizikových prvků (mg. kg<sup>-1</sup>) v lesních půdách (v hloubce 0 - 10 cm) po rozkladu lučavkou královskou podle projektu BioSoil*

Tab. 7.2 *Procentuální srovnání naměřených makroprvků v odebraných půdních vzorcích s průměrnými hodnotami*



## **12 SEZNAM GRAFŮ**

Graf 6.1.1.1.1 *Výskyt arsenu na odběrových místech*

Graf 6.1.1.2.1 *Výskyt olova na odběrových místech*

Graf 6.1.1.3.1 *Výskyt zinku na odběrových místech*

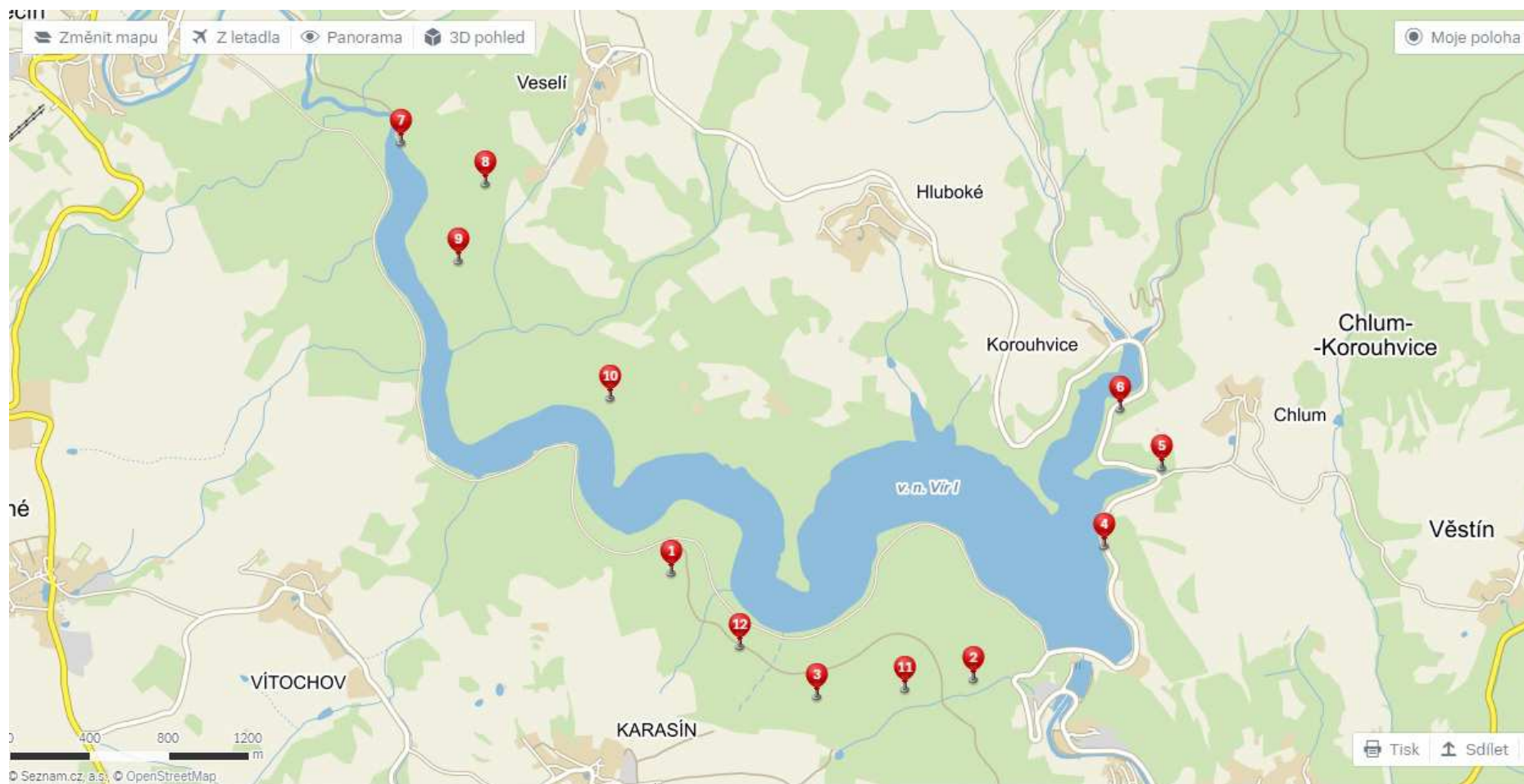
Graf 6.1.2.1.1 *Koncentrace zinku ve vzorcích listí a popele*

## **13 SEZNAM PŘÍLOH**

*Příloha 1 – Mapa lokalit odběrů vzorků v okolí Vírské přehrady*

*Příloha 2 – Mapa lokalit odběrů vzorků v okolí Brněnské přehrady*

*Příloha 1 – Mapa lokalit odběrů vzorků v okolí Vírské přehrady*



Příloha 2 – Mapa lokalit odběrů vzorků v okolí Brněnské přehrady

