

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra ekologie a životního prostředí



**VYUŽITÍ METODY XRF PRO DETEKCI TĚŽKÝCH
KOVŮ VE FLUVIZEMÍCH**

MAGISTERSKÁ PRÁCE

Bc. Lenka Gajdošíková
Ochrana a tvorba krajiny

Vedoucí práce: Prof. Dr. Ing. Bořivoj Šarapatka, CSc.

OLOMOUC 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením prof. Dr. Ing. Bořivoje Šarapatky, CSc., uvedla všechny použité odborné a literární zdroje a postupovala podle zásad vědecké etiky.

V Olomouci ...13. 5. 2016.....

.....

Bc. Lenka Gajdošíková

Motto

„Vznik a zánik národů ovládá tentýž zákon: Ztráta úrodnosti půdy způsobuje jejich úpadek, udržení úrodnosti půdy je základní podmínkou pro jejich stabilitu, bohatství a moc“.

(Justus von Liebig)

Gajdošíková L.: Využití metody XRF pro detekci těžkých kovů ve fluvizemích. Diplomová práce, Katedra ekologie a životního prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 67 stran, 5 příloh, česky.

ABSTRAKT

Práce se zabývá zatížením fluvizemí rizikovými prvky a jejich hodnocením dle vyhlášky 13/1994 Sb., Ministerstva životního prostředí a novými preventivními a indikačními hodnotami. Cílem práce bylo zjistit u 53 půdních vzorků prvkové zastoupení rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) se zaměřením na rizikové prvky Cd, Ni a Pb. Vzorky byly poskytnuty od Centra pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX) při Masarykově univerzitě v Brně, které stejné vzorky analyzovalo ve výluhu v lučavce královské a následně atomovou absorpční spektrometrií (AAS). V rámci studie byly porovnány výsledky z 31 vzorků fluvizemí řeky Moravy a 22 půdních vzorků z fluvizemí řeky Labe. Výsledky naměřené metodou XRF vykazují mnohem vyšší hodnoty a nebyla prokázána shoda výsledků u žádného z rizikových prvků. XRF spektrometr použitý v této studii má vyšší minimální detekční limity pro stanovované rizikové prvky a není vhodný pro prvky s nízkou koncentrací. XRF analýza je vhodná pro kvalitativní stanovení prvků, pro její kvantitativní analýzu je přesnější stanovení pomocí metodiky založené na AAS, kterou využila Masarykova Univerzita v Brně (RECETOX).

Klíčová slova: atomová absorpční spektrometrie, fluvizemě, kontaminace půdy, lučavka královská, povodně, RECETOX, rentgenová fluorescenční analýza, rizikové prvky, vyhláška 13/1994 Sb.

Gajdošíková L. Use of XRF Analysis to detection of heavy metals in fluvisols. Master Thesis, Department of Ecology and Environmental Sciences, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 67 pages, 5, appendixes, in Czech.

ABSTRACT

This study deals with contamination of risky elements such as Cd, Ni and Pb and their evaluation by Czech Republic notice 13/1994 Sb. and new preventive and indication limits. 53 soil samples from alluvial areas from river Elbe and Morava were analysed by X-Ray Fluorescence (XRF). Aim of the study was to compare results from XRF analysis with results obtained from extraction in aqua regia analysed by atomic absorption spectrometry. Results did not show any accordance or correlation. XRF is not suitable for content lower than 1 % in soil sample and has high minimal detection limits for elements such as Cd or Ni. XRF analysis is very useful for qualitative analysis, but it's still necessary to use aqua regia with atomic absorption spectrometry.

Keywords: atomic absorption spectrometry, aqua regia, contamination of soils, floods, fluvisols, notice 13/1994 Sb., risky elements, X-ray fluorescence analysis.

Obsah:

1	Úvod	1
2	Cíle práce	3
3	Charakteristika fluvizemí, význam a rozšíření	4
3.1	Zatížení fluvizemních půd rizikovými látkami	5
3.1.1	Perzistentní organické polutanty	6
3.1.2	Potenciálně rizikové prvky	7
3.2	Hodnocení dopadů povodní na fluvizemní oblasti	10
4	Materiál a metody	13
4.1	Vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.....	13
4.2	Nový návrh vyhlášky o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy 14	
4.2.1	Preventivní limity	15
4.2.2	Indikační limity.....	16
4.2.3	Porovnání limitních hodnot rizikových prvků obou vyhlášek	18
4.3	Popis a cíle porovnávaného projektu RECETOXu	18
4.3.1	Materiál – studie RECETOXu.....	19
4.3.2	Stanovení rizikových prvků lučavkou královskou	20
4.4	Rentgenová fluorescenční analýza	22
5	Analýza půdních vzorků ED XRF spektrometrem.....	26
5.1	Materiál.....	26
5.2	Použité přístroje a zařízení.....	26
5.3	Postup a podmínky měření	26
6	Výsledky.....	29
6.1	Prvkové zastoupení analyzovaných fluvizemních půd.....	29
6.2	Porovnání výsledků XRF a AAS.....	34
6.3	Zóny rozlivu u měřených půd řeky Moravy	36
7	Diskuze	39
8	Souhrn	44
9	Reference	45

Seznam tabulek

Tabulka 1 Relativní toxicita vybraných rizikových prvků pro biotu.....	8
Tabulka 2 Maximálně přípustné obsahy rizikových prvků v zemědělských půdách dle vyhlášky č. 13/1994 Sb. v mg·kg ⁻¹	13
Tabulka 3 Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou v mg·kg ⁻¹ sušiny	15
Tabulka 4 Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv v mg·kg ⁻¹ sušiny	16
Tabulka 5 Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy v mg·kg ⁻¹	17
Tabulka 6 Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat v mg·kg ⁻¹	17
Tabulka 7 Rozdíly v limitních hodnotách vyhlášky č. 13/1994 Sb. a nových preventivních hodnot	18
Tabulka 8 Přehled základních charakteristik nejčastěji používaných radionuklidů.....	23
Tabulka 9 Prvky zjištěné XRF analýzou pomocí jednotlivých radioizotopů.....	29
Tabulka 10 Obsahy makroživin (K, Ca) a mikroživin (Fe, Mn) v půdních vzorcích řeky Labe v mg·kg ⁻¹	31
Tabulka 11 Obsahy makroživin (K,Ca) a mikroživin (Fe,Mn) v půdních vzorcích řeky Moravy v mg·kg ⁻¹	32
Tabulka 12 Rozsah naměřených hodnot Rb, Sr, Zr a Ba pro řeku Moravu a Labe v mg·kg ⁻¹ .	33

Seznam obrázků

Obrázek 1 Mapa rozšíření fluvizemích půd v České republice.....	5
Obrázek 2 Stav nivních půd a rozlivů z červencové povodně 1997 na Moravě v povodí od Třebůvky po Bečvu	11
Obrázek 3 Obsah DDT v půdě před a po povodni v roce 2002.....	12
Obrázek 4 Schématické znázornění vzniku rentgenového čárového spektra. Dvojitě šipky znázorňují vznik děr a jednoduché šipky jejich zaplnění	22
Obrázek 5 Obecné schéma ED XRF spektrometru	23
Obrázek 6 Spektrum jednoho z půdních vzorků, kde vodorovná osa představuje kvalitativní analýzu tj. jaké prvky jsou přítomny a vertikální osa kvantitativní analýzu, jaké množství prvku je přítomno.....	24
Obrázek 7 Porovnání obsahů K, Ca a Fe v obou horizontech v nivě řeky Moravy a nivě řeky Labe	29
Obrázek 8 Porovnání obsahů K, Ca a Fe v A horizontu a B horizontu nivy řeky Labe.....	31
Obrázek 9 Odběrová lokalita na zemědělské půdě v obci Moravský Písek na Hodonínsku, kde zelená přerušovaná čára značí hranici pětileté vody	36
Obrázek 10 Odběrová lokalita na zemědělské půdě v obci Bělov na Zlínsku, kde červená přerušovaná čára značí hranici dvacetileté vody	37
Obrázek 11 Odběrová lokalita na zemědělské půdě u obce Spytihněv, kde modrá přerušovaná čára značí hranici stoleté vody.....	37
Obrázek 12 Rozliv řeky Moravy při Q100 se zakreslením odběrových lokalit	38

Seznam zkratek

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČOV	Čistička odpadních vod
ČR	Česká republika
DDT	Dichlordifenyltrichlorethan
ED XRF	Energiově disperzní spektrometr
ETA AAS	Elektrotermická atomizace
FAAS	Plamenová atomová absorpce
HCB	Hexachlorbenzen
HCH	Hexachlorcyklohexan
MZE	Ministerstvo zemědělství
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
PAU	Polyaromatické uhlovodíky
PAH _s	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB _s	Polychlorované bifenyly
PCDD/F	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny

PE	Polyetylen
POP _s	Perzistentní organické polutanty
RECETOX	Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí
RP	Rizikové prvky
VÚMOP	Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy
XRF	Rentgenová fluorescenční analýza
ZPF	Zemědělský půdní fond

Seznam příloh

Příloha 1 Rozhodovací schéma – kroky pro hodnocení rizika kontaminace fluvizemních půd

Příloha 2 Seznam vzorků s jejich označením a místem původu

Příloha 3 Fotodokumentace z laboratoře

Příloha 4 Mapa odběrových lokalit fluvizemních půd

Příloha 5 Porovnání výsledků XRF a AAS

Poděkování

Chtěla bych upřímně poděkovat vedoucímu mé diplomové práce prof. Dr. Ing. Bořivoji Šarapatkovi, CSc. za odborné vedení, pomoc, užitečné rady a také zprostředkování cenných materiálů. Dále bych ráda poděkovala Dr. Ing. Milanu Sáňkovi z RECETOXu za poskytnutí půdních vzorků, všech materiálů a hlavně dat, se kterými jsem pracovala. Můj velký dík patří zejména pracovníkům radiochemické laboratoře ve Flerovově laboratoři SÚJV Dubna v Rusku, kde probíhala experimentální část této práce. Děkuji paní Ing. Janě Vallové z Povodí Moravy za poskytnutí mapových podkladů rozlivových zón a panu Ing. Marku Bednářovi za pomoc s tvorbou map. Upřímně děkuji svému příteli Mgr. Leo Schlattauerovi za odborné rady a nekonečnou psychickou podporu. Děkuji celé své rodině a přátelům, kteří mě podporovali za celou dobu studia.

1 Úvod

Půda je neobnovitelný a limitující zdroj, který tvoří předpoklad pro existenci života, v krajinném ekosystému má produkční a ekologickou funkci a je regulátorem koloběhu látek. Kontaminace půdy je jedním z faktorů, který způsobuje její degradaci a narušuje její přirozené funkce (Němeček et al. 2010). Půda svojí schopností akumulace látek významně ovlivňuje ostatní složky prostředí. Kontaminace neboli znečištění půdy je způsobeno organickými nebo anorganickými látkami. V České republice tvoří největší zátěž zejména perzistentní organické polutanty a potenciálně rizikové prvky (Vácha ed. 2007).

Mezi hlavní rizikové prvky patří například arsen, kadmium, kobalt, chrom, měď, rtuť, nikl, olovo nebo zinek. Do půdy se mohou dostávat přirozeně například vulkanickou činností či sesuvem půd, anebo činností člověka formou aplikací pesticidů, kalů, hnojením průmyslovými hnojivy nebo imisemi oxidů síry a dusíku. Tyto prvky se dále kumulují do zemědělských plodin. Ve větších koncentracích mohou významně ovlivňovat zdraví lidí a ostatních živočichů v rámci potravního řetězce. Znečištění rizikovými prvky bývá spíše lokálního charakteru a je vázáno na průmyslovou, báňskou a komunální činnost a na pěstování rostlin. V rámci České republiky jsou významné kontaminace rozsáhlých průmyslových areálů a záplavových zón vodních toků (Šarapatka et al. 2002). Mezi nejvíce znečištěné půdy v České republice patří fluvizemě. Zranitelnost fluvizemí je způsobena častými záplavami a periodicitou vodních toků (Sáňka et al. 2014).

Kontaminace půdy je jedním ze současných nejdůležitějších problémů ochrany půdy (Němeček et al. 2010). V rámci ochrany půd je důležitý jejich pravidelný monitoring. Pro hodnocení zatížení půd v České republice potenciálně rizikovými prvky je stanovena jejich maximální přípustná koncentrace zákonem č. 334/1992 Sb., který upravuje vyhláška 13/1994 Sb. Prvkové zastoupení se stanovuje pomocí výluhu dvoumolární kyseliny dusičné, anebo ve výluhu lučavky královské (Němeček et al. 2010).

Zajímavou alternativou na poli prvkové analýzy v pedologii může být rentgenová fluorescenční analýza (dále jen XRF). Jedná se o atomovou spektrometrii subvalenčních elektronů (Beckhoff 2006). Tato práce posuzuje vhodnost využití metody XRF pro prvkovou analýzu půdních vzorků. K tomuto účelu bylo použito 53 vzorků půd z vybraných lokalit v okolí řek Moravy a Labe. Tyto vzorky již dříve analyzovalo Centrum pro výzkum toxických látek (RECETOX) při Masarykově univerzitě v Brně, chemickými metodami v souladu s vyhláškou 13/1994 Sb. Výstupem práce je diskuze naměřených hodnot z pohledu ochrany půdního fondu a zároveň z hlediska vhodnosti použití metody XRF pro tyto účely.

2 Cíle práce

Cíle diplomové práce lze shrnout a popsat v několika bodech:

- Stanovit prvkové zastoupení včetně zastoupení potenciálně rizikových prvků jako je Cd, Pb, Ni, ve fluvizemích v okolí řek Moravy a Labe pomocí rentgenové fluorescenční analýzy.
- Porovnat výsledky půdních vzorků z nivy řeky Moravy a Labe se studií Centra pro výzkum toxických látek RECETOX v Brně.
- Porovnat metody měření, přesnost, výhody a nevýhody.

Hypotézou diplomové práce je možná rozdílnost výsledků mezi použitými metodami, jelikož prvky extrahovatelné v lučavce královské následně analyzované pomocí AAS nejsou totální obsahy, ale pseudototální obsahy. Narozdíl od rentgenové fluorescenční analýzy, kde se zjišťuje celkový obsah prvků ve vzorku.

3 Charakteristika fluvizemí, význam a rozšíření

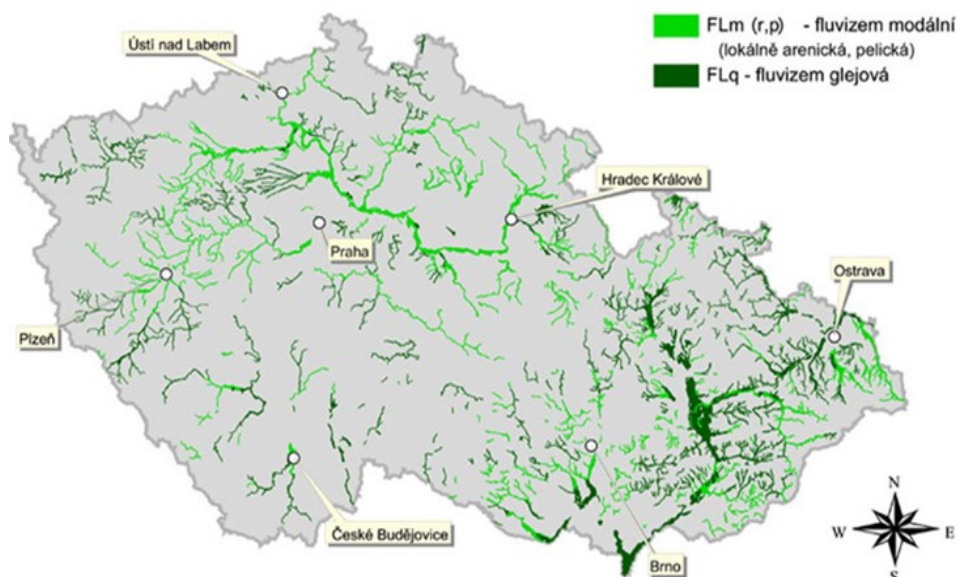
Podle půdních horizontů a typických znaků, které vznikly za pomoci půdotvorných procesů závislých na klimatických podmínkách, rozlišujeme půdní typy. Fluvizemě se jakožto půdní typ řadí do referenční půdní třídy fluvisoly (Němeček et al 2001). Dříve byly označovány jako nivní půdy. Nacházejí se na uloženinách řek a potoků, kde hladina podzemní vody kolísá v závislosti na stavu vody ve vodním toku a významně ovlivňuje půdotvorné procesy. Jsou pro ně typické rozdíly ve výšce hladiny podzemní vody během roku. Vyznačují se fluvickými znaky, mezi které patří zvrstvení profilu, dále nepravidelné rozložení organických látek, nebo i jejich zvýšený obsah až více jak 0,3 % do hloubky 0,6 m (Chesworth 2008, Šarapatka 2013). Vznik fluvizemí a jejich další vývoj je spojen s erozí, povodněmi a v neposlední řadě také s kolonizací krajiny v holocénu.

Erozně-akumulační proces má na vznik fluvizemí největší vliv. Erodovaný materiál z půd se hromadí na úpatí svahů a díky transportu vodním tokem postupně zaplňuje dna údolí (Hladný 2005). Tyto půdy bývají zaplavovány povodňovou vodou. Půdotvorný proces fluvizemí bývá přerušován v závislosti na periodicitě zaplavování tzv. inundaci. Podle inundace se charakterizuje vodní režim půd, který je typický pro jednotlivé subtypy fluvizemí. Například fluvizem modální je hojně využívána jako zemědělská půda díky svému příznivému vodnímu režimu. Mezi další subtypy fluvizemí patří fluvizem glejová, oglejená, arenická a další (Němeček et al 2001).

Fluvizemě jsou charakteristické svými dobrými fyzikálními a chemickými vlastnostmi a jsou důležité z hlediska dostupnosti vody v suchých obdobích pro potřebu závlah. V minulosti byly na těchto lokalitách převážně lužní lesy a luční porosty. Díky tomu, že se nacházejí v blízkosti vodních toků, obsahují tyto půdy dostatek živin a jsou v současné době využívány jako orné půdy. Fluvizemě patří mezi úrodné půdy, kde se obsah humusu liší podle sedimentačních periodických procesů. Řadí se k nejvýznamnějším zemědělským půdám a z celosvětového hlediska jsou velmi cenné jako půdy vhodné pro pěstování zemědělských plodin (Sáňka et al. 2014).

Fluvizemě jako půdní typ zaujímají cca 5,9 % plochy České republiky (Obrázek 1), což odpovídá 182 tis. ha (Vach & Javůrek 2010). Rozdělíme-li jejich rozšíření podle oblastí, pak na severní Moravě tvoří 12,3 %, na jižní Moravě pak 6,6 % ve východních Čechách

5,5 %, na ostatním území Čech pod 5 % a nejméně je jich v jižních Čechách, a to 2,3 %. Podle Komplexního průzkumu půd je rozšíření fluvizemí největší na severní Moravě. Niva řeky Moravy je velmi bohatá na fluvizemní půdy, taktéž její přítoky jako Desná, Rožnovská a Vsetínská Bečva, Olšava a Haná. Další region s výskytem fluvizemí je jižní Morava, která je typická teplým podnebím a rozsáhlou zemědělskou činností (Bičík et al. 2009).



Obrázek 1 Mapa rozšíření fluvizemních půd v České republice (© Taxonomický klasifikační systém půd ČR 2004)

3.1 Zatížení fluvizemních půd rizikovými látkami

Pro účinnou ochranu půd a prevenci předcházení znečištění je důležité znát hlavní zdroje zatížení půd kontaminanty. Všeobecně rozlišujeme tři typy znečištění:

a) Plošné zdroje bývají spojovány se zemědělskou činností, a to zejména aplikacemi pesticidů, hnojiv, čistírenských kalů, rybníčních sedimentů a také využíváním kontaminované vody pro závlahy. Pesticidy z tohoto pohledu představují závažný problém (Čechmánková et al. 2015). V roce 2012 byl vládou schválen a uveden v platnost *Národní akční plán ke snížení používání pesticidů v České republice*, který si klade za cíl omezit rizika vycházející z používání přípravků na ochranu rostlin. Zejména v oblastech ochrany zdraví lidí, ochrany vod a ochrany životního prostředí. Dalším cílem je optimalizace využívání přípravků bez omezení rozsahu zemědělské produkce a kvality rostlinných produktů (MZE 2012).

b) **Liniovými** zdroji označujeme emisní zátěže podél dopravních komunikací a kontaminace v oblastech říčních toků (Čechmánková et al. 2015). Právě jedním z nejzávažnějších zdrojů znečištění fluvizemí je komunální a průmyslová splašková voda vypouštěná do vodních toků. Například řeka Labe byla v 80. letech 20. století velmi silně znečištěna těžkými kovy, situace se výrazně zlepšila po instalaci čističek odpadních vod v obcích. Znečištění fluvizemí rizikovými prvky je ale stále závažnou otázkou a obsahy kontaminantů se snižují jen velmi pomalu (Vácha et al. 2006). Závažný problém rizikových prvků je ten, že v půdě setrvávají i tisíce let a je těžké eliminovat jejich negativní účinky na úrodnost půdy (Alloway 1990).

c) **Bodové** zdroje znečištění jsou skládky, průmyslové objekty, staré ekologické zátěže a také havárie, které znamenají rychlé a výrazné znečištění půd (Čechmánková et al. 2015).

Zvýšená zátěž půd kontaminanty patří v současnosti k největším problémům spojeným s činností člověka v prostředí. Zachování zdravé půdy představuje jednu z hlavních priorit v ochraně životního prostředí. Spolu s intenzifikací zemědělství, velkovýrobou potravin, velkými průmyslovými areály a dopravou je moderní společnost nucena potýkat se s celou řadou látek, které vstupují do prostředí. Ne vždy musí být tyto látky nebezpečné, záleží vždy na množství, ve kterém se vyskytují. Kontaminanty lze všeobecně rozdělit do dvou skupin, a to na *perzistentní organické polutanty* a *potenciálně rizikové prvky*. Od roku 1990 provádí každoročně Výzkumný ústav meliorací a ochrany půd v Praze *Sledování stavu zátěže zemědělských půd rizikovými látkami*. Od r. 1993 jsou monitorovány spolu s potenciálně rizikovými prvky také perzistentní organické polutanty (POPs) a od r. 1999 polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F); (Vácha 2007). V následujícím textu stručně popisují charakteristiku a význam POPs a rizikových prvků v životním prostředí.

3.1.1 Perzistentní organické polutanty

Perzistentními látkami se rozumí organické látky, které se vyskytují buď jako jediná chemická látka nebo jako směs chemických látek, které vytváří specifickou skupinu vyznačující se podobnými vlastnostmi a společně se dostávají do životního prostředí. POPs vykazují toxické vlastnosti a je u nich pravděpodobný škodlivý vliv na lidské zdraví a škodlivé účinky na životní prostředí. Mají vlastnost perzistovat v prostředí, což je schopnost setrvat v prostředí dlouhou dobu beze změny. Perzistentní látky jsou odolné vůči chemickému i biochemickému rozkladu, což jim umožňuje vytvářet koloběh v prostředí a kumulovat se

v půdách a živých organismech (bioakumulace). Typický je pro ně transport na velkou vzdálenost. Do této skupiny látek řadíme pesticidy. Mezi pesticidy patří dioxiny a furany, které mohou vznikat spalováním komunálního, nebezpečného a nemocničního odpadu. Další způsob vzniku dioxinů a furanů jsou biochemické procesy, které probíhají v kalech z čistíren odpadních vod. Významnou skupinou jsou průmyslové chemikálie, zejména polychlorované bifenyly (PCBs) a hexachlorbenzen (HCB). Dále mezi POPs patří meziprodukty lidské činnosti např. polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs).

POPs se do půdy nejčastěji dostávají aplikacemi pesticidů, suchou a mokrou depozicí z atmosféry, úniky ze skládek i zavlažováním. Dobře se váží na organickou hmotu a je prokázáno, že čím více je půda bohatší na humus, tím lépe. Z půdy jsou tyto látky odnášeny větrem nebo je odbourávají mikroorganismy. Bývají také odnášeny dešťovou vodou nebo podléhají rozkladu slunečním zářením (Holoubek et al. 2001). V květnu roku 2001 byla přijata v rámci Programu OSN pro životní prostředí *Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech* (*Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*) platná i v České republice. Rámec úmluvy je založen na zásadě předběžné opatrnosti a je určen k odstranění výroby, použití, dovozu a vývozu perzistentních organických polutantů. Vede k jejich bezpečnému nakládání a zneškodnění a má za cíl odstranit nebo snížit úniky těchto látek do prostředí (MŽP 2001).

3.1.2 Potenciálně rizikové prvky

Rizikové prvky neboli těžké kovy mají geogenní původ a přirozeně se vyskytují v půdním prostředí. Koncentrace se pohybují v určitých případech jen v malých stopových hodnotách. Stopové prvky jsou pro živé organismy důležité pro jejich růst a existenci. Kobalt, měď, železo, mangan a zinek hrají důležitou roli v mnoha enzymech. Naopak u některých prvků, jako je olovo, kadmium a měď zatím není popsána jejich biologická funkce. Jejich nadbytek může působit škodlivě. Těžké kovy jsou ve vyšších koncentracích toxické, a proto je označujeme jako potenciálně rizikové prvky (Šarapatka et al. 2002).

Vyšší koncentrace těžkých kovů v půdě jsou spojeny s antropogenní činností. Zvýšené koncentrace bývají zejména v povrchové vrstvě humózního horizontu a mohou působit negativně (Rotter et al. 2013). Negativní působení souvisí s toxicitou jednotlivých těžkých kovů, která může být více či méně nebezpečná pro mikrobiotu a půdní faunu, cévnaté rostliny,

terestrickou faunu a člověka (Tabulka 1); (Šarapatka et al. 2002). Významný ekologický dopad má kumulace těžkých kovů v půdě, protože v orniční vrstvě probíhá intenzivní mikrobiální aktivita, se kterou je úzce spojena regulace rychlosti koloběhu prvků a potravní řetězec. Forma a množství těžkých kovů v půdách závisí především na přirozeném mineralogickém složení půd, na množství organických látek a humusu, ale také na intenzitě zvětrávacích procesů nebo obsahu jílových minerálů. Vyšší obsah organické hmoty nebo jílových částic v půdě dokáže do jisté míry snížit škodlivé účinky těžkých kovů (Petříková et al. 1995).

Tabulka 1 Relativní toxicita vybraných rizikových prvků pro biotu (upraveno dle Šarapatka et al. 2002)

Prvek	Půdní fauna, mikrobiota	Cévnaté rostliny	Terestrická fauna	Člověk
Pb	Střední	Nízká	Střední	Vysoká
Cd	Vysoká	Střední	Vysoká	Velmi vysoká
Cu	Střední	Nízká	Střední	střední
Zn	Střední	Střední	Nízká	Nízká
Ni	Nízká	Vysoká	Nízká	Nízká
Cr	Nízká	Střední	Nízká	Nízká
Hg	Střední	Střední	Vysoká	Velmi vysoká

Každá půda se vyznačuje určitou pozadřovou hodnotou těžkých kovů, která vyjadřuje jejich přirozený obsah. V důsledku antropogenní činnosti dochází k pronikání těžkých kovů do půdního prostředí a zvyšování jejich hladiny nad úroveň pozadí (Richter et al. 2004). Tato antropogenní činnost se projevuje v podobě přímých nebo nepřímých aplikací. Mezi přímé zdroje patří např. aplikace agrochemických látek nebo využití závlah. K nepřímým zdrojům řadíme energetiku, dopravu, chemický, metalurgický a hutní průmysl a v neposlední řadě městské a průmyslové aglomerace (Konečný 2012). Za nejzávažnější zdroj kontaminace jsou považovány imise, které zasahují celou biosféru, a přitom dlouhodobě negativně ovlivňují faktory půdní úrodnosti. Do fluvizemí se toxické kovy dostávají nejčastěji sedimentací z průmyslových a komunálních odpadních vod.

Doba setrvání rizikových kovů v půdě se u jednotlivých prvků liší. Kadmium setrvává v půdě po dobu 80 – 380 let, rtuť 500 – 1000 let a měď, nikl, zinek, olovo, selen a stříbro dokonce 1000 – 3000 let (Alloway 1990). Rizikové prvky nemohou být

z prostředí přímo odstraněny. Metody dekontaminace půd vychází ze tří strategií:

- rozklad nebo přeměna polutantů,
- extrakce nebo separace polutantů z prostředí (zemina, voda) a
- imobilizace polutantů.

V České republice se nachází několik oblastí, která se vyznačují zvýšeným obsahem rizikových prvků v půdě. Patří sem například zatížení půd důlní činností v oblasti Kutné Hory především arsenem, olovem, kadmium a zinkem. Důvodem vyšších koncentrací těchto prvků je zvětrávání hutních strusek starých hald a rudnin. Problémem spojeným s důlní činností jsou důlní vody, které vytékají na povrch a dále odkaliště. Do půdy se toxické kovy dostávají také depozicí z atmosféry, kde jsou adsorbované na prachových částicích. V oblastech s vysokou koncentrací těžebního a hutního průmyslu je značná vysoká úroveň atmosférické depozice. Oblast Chomutova, Sokolova a Žatce je známá těžbou hnědého uhlí a většina uhlí se zde i spaluje. Na kontaminaci půdy se v této části České republiky podílí chrom, dále olovo a kadmium, v menší míře nikl a zinek. K nejvíce zatíženým oblastem toxickými kovy patří okolí Příbrami, kde podle historických podkladů docházelo k těžbě a zpracování stříbrných rud minimálně od 14. století (Petříková et al. 1995).

V roce 2002 Vácha a jeho výzkumný tým provedli studii, která byla zaměřena na rozlišení antropogenní a geogenní zátěže půd potenciálně rizikovými prvky. Odebrali půdní vzorky podle různé geogenní zátěže závislé na půdotvorném substrátu a dále půdní vzorky z lokalit různé antropogenní zátěže, např. povodně, důlní činnost a zejména imise. Zjišťováno bylo 13 různých kovů, jako arsen, kadmium, nikl, olovo, rtuť, měď a další. Velký vliv imisí byl potvrzen v okolí Příbrami a potvrzen byl také vliv historické důlní činnosti v Kutné Hoře, v městské části nazývané Kaňk. Z výsledků této studie je zřejmé, že za zvýšené množství toxických kovů ve fluvizemích v okolí řeky Labe mohly povodně (Vácha et al. 2002). Povodním a jejich dopadům na fluvizemě se věnuji v následující části textu.

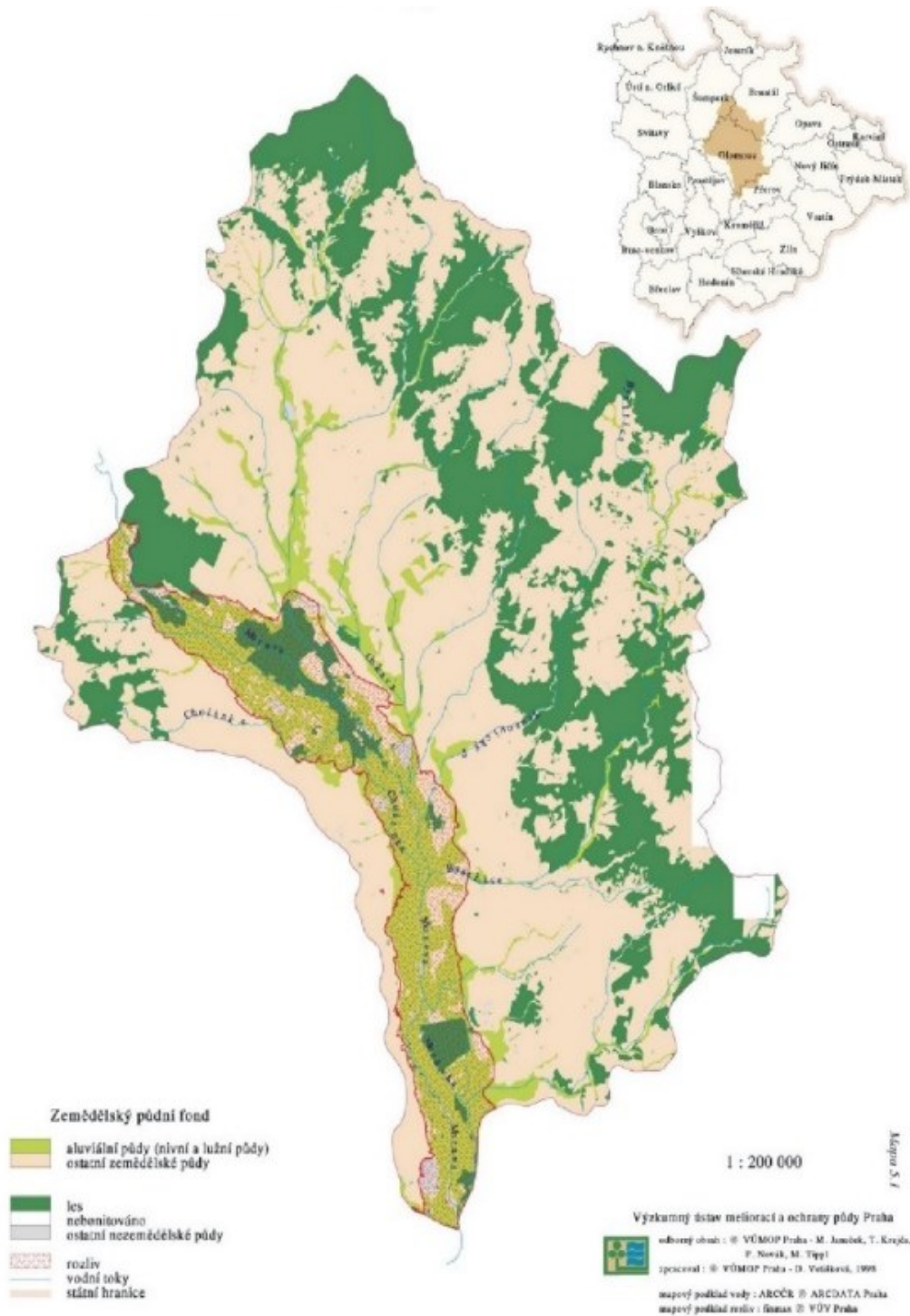
3.2 Hodnocení dopadů povodní na fluvizemní oblasti

Fluvizemní neboli nivní oblasti bývají velmi ovlivňovány povodňovou vodou. Povodně představují přirozenou součást vývoje krajiny. Niva je významný krajinný prvek. V krajině může být vymezena geomorfologicky na základě vytyčení plochého dna údolí a úpatnice svahů. Vymezení nivy lze charakterizovat hydrologicky jako část dna údolí, které je pod vlivem rozlivu vody při povodni. Na nivu lze pohlížet z geologického pohledu jako na fluviální uloženiny holocénního stáří nebo pedologicky z pohledu rozšíření fluvizemí, nejmladších půdních typů, jejichž profil skládají povodňové sedimenty. Z geobotanického pohledu je niva vymezena podle skladby vegetace, zejména lužních společenstev (Šefrna 2010). Spolu s povodňovou vodou se do fluvizemí dostávají kromě velkého množství živin také kontaminanty, které v těchto půdách sedimentují.

Existují dva hlavní zdroje znečištění fluvizemí během povodní. První z nich je remobilizace a redistribuce kontaminantů ze sedimentů. Druhý je znečištění záplavovými vodami, které sebou nesou znečišťující látky, které se uvolnily ze zaplavených kontaminovaných oblastí, jako je průmysl nebo skládky (Hilscherová et al. 2007). V některých případech mohou rozsáhlé záplavy vyřadit z provozu čističky odpadních vod a zaplavit průmyslové objekty. Do vody se tímto způsobem mohou dostávat těžké kovy, specifické organické látky nebo pesticidy (Hladný 2005).

Plochy přirozených rozlivů dobře vyznačují výskyt fluvizemí. V současnosti jsou ale koryta řek často regulována a nivní režim je narušený. Přesto hranice fluvizemních půd velmi dobře vymezují plochy, které byly v minulosti při povodních zaplavovány. Fluvizemě jsou tedy indikátorem území potenciálně ohrožovaného záplavami. Lze to dokázat na příkladu záplavové čáry¹ na řece Moravě z roku 1997, kde se záplavová čára ve většině případů kryje s výskytem fluvizemí (Obrázek 2). Tato shoda vypovídá, že se v roce 1997 jednalo o povodeň s velmi malou pravděpodobností výskytu. V dlouhodobé historii se tato povodeň vyskytovala vícekrát, protože jen takto mohlo být dosaženo hranice současných nivních půd (ČHMÚ 1997). Také Novák et al. (1997) uvádí, že naše velké povodně (50–100leté) v posledním desetiletí svým rozlivem dobře korelovaly s areály fluvizemí.

¹ Záplavová čára je místo, kde dochází ke styku povodňové vody se zemským povrchem.

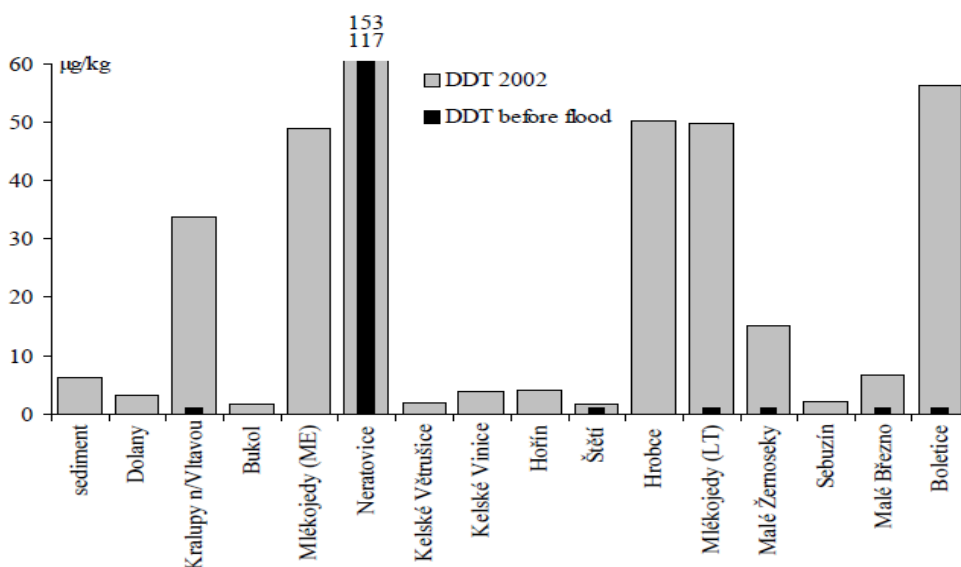


Obrázek 2 Stav nivních půd a rozlivů z červencové povodně 1997 na Moravě v povodí od Třebůvky po Bečvu (© VÚMOP Praha)

Ve středních a dolních částech vodních toků docházelo po povodni v roce 1997 k usazování jílovitých a prachových částic a na tyto jemné částice mohly být sorbovány ionty rizikových prvků. Došlo zde k zaplavení skládek a odkališť čistíček odpadních vod. Nicméně ČHMÚ nezjistilo významná překročení stanovených limitů v daných lokalitách. U některých

lokalit na Moravě (Tovačov, Troubky, Napajedla) byl patrný zvýšený obsah rizikových prvků v náplavu oproti původnímu převrstvenému horizontu o 20 až 30 %. Byla zjištěna kontaminace několika vzorků půd z okresů Přerov a Opava polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAU) a obsahy byly ve většině případů vyšší než hodnota přípustného znečištění. Úroveň kontaminace však nebyla tak vysoká, aby vyžadovala nápravná opatření (ČHMÚ 1997).

Po povodni v roce 2002 byla vypracována studie, která se zabývala dopadem povodně na zemědělské půdy. Testovanou oblastí byla řeka Vltava od Prahy po Mělník a také řeka Labe od Neratovic po Děčín. Pro testování byly odebrány vzorky půdy a sedimentů. Pomocí testů se zjišťoval obsah perzistentních organických polutantů a rizikový prvků. Ze závěrů této studie vyplývá, že úroveň zátěže sledovaných lokalit rizikovými prvky je nízká a byl potvrzen jejich mírný pokles v porovnání s rokem 1992. Pouze vanad byl naměřen ve vyšších koncentracích. Podobná situace byla zjištěna v případě perzistentních organických polutantů. Nicméně obsah DDT dosahoval po povodních v srpnu 2002 ve srovnání s rokem 1992 zvýšených hodnot v půdách z většiny lokalit (Obrázek 3). Toto zjištění vyžaduje podrobnější šetření na rozšířeném souboru vzorků. Obavy vyplývající z kontaminace půd dibenzodioxiny ze Spolany Neratovice nebyly potvrzeny a jejich obsah v půdách sledovaných lokalit vyhovuje požadavkům na pěstování zemědělských plodin bez omezení (Vácha et al. 2003).



Obrázek 3 Obsah DDT v půdě před a po povodni v roce 2002 (© Radim Vácha 2003)

4 Materiál a metody

V této kapitole popisují vyhlášku MŽP č. 13/1994 Sb., pro zhodnocení stavu zatížení půd rizikovými látkami (POPs a RP) a novému návrhu² této vyhlášky. Je zde popsána studie RECETOXu, se kterou porovnávám výsledky mé práce a teoretický princip XRF metody, kterou jsem použila pro zjištění prvků a jejich obsahů v půdních vzorcích.

4.1 Vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu

Vyhláškou č. 13/1994 Sb. Ministerstva životního prostředí se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu (ZPF). Vyhláška spadá pod zákon České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu č. 334/1992 Sb. ve znění zákona č. 41/2015 Sb. Ministerstvem životního prostředí byla vyhláška č. 13/1994 Sb. uvedena v platnost dne 29. prosince 1993. Hodnocením POPs a RP se zabývá § 2 s názvem *Vymezení nejvýše přípustného obsahu škodlivých látek v půdě*. V tomto paragrafu jsou uvedeny maximálně přípustné hodnoty obsahu 12 rizikových prvků a to As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn (Tabulka 2). Prezentuji pouze limity pro rizikové prvky, kterým se v práci věnuji.

Tabulka 2 Maximálně přípustné obsahy rizikových prvků v zemědělských půdách dle vyhlášky č. 13/1994 Sb. v mg·kg⁻¹ (upraveno dle vyhlášky č. 13/1994 Sb.)

Prvek	Výluh 2 M HNO ₃		Výluh lučavkou královskou	
	Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy
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

² Zatím se jedná o návrh nové vyhlášky, jelikož zatím nebyl přijat a nebyla nabita jeho účinnost.

Vysvětlivky k Tabulce 2:

- 1) Údaje o obsahu rizikových prvků neplatí pro organické půdy.
- 2) Lehkými půdami se rozumí písčité a hlinitopísčité půdy podle analytické metody prof. Nováka (Komplexní metodika výživy rostlin č. 1/1990, vydaná Ústavem vědeckotechnických informací v zemědělství Praha).
- 3) K obsahu rizikových prvků v půdách (mg.kg^{-1}): uvedené údaje platí pro směsné vzorky získané z horní vrstvy vyšetřovaných minerálních půd v tloušťce 0,25 m, vysušené na vzduchu do konstantní hmotnosti.

V posledních letech zastávají vědečtí pracovníci názor, že část vyhlášky věnující se hodnocení zatížení půd nevyhovuje současným poznatkům degradace půd a posuzování její kvality. Kritéria daná právní normou, která je více jak 20 let stará, jsou již neaktuální, a je důležité vytvořit kritéria nová (Vácha & Sáňka 2015).

4.2 Nový návrh vyhlášky o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy

Návrhem vyhlášky o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Změna oproti staré vyhlášce se týká výše popsaného § 2 s názvem *Vymezení nejvýše přípustného obsahu škodlivých látek v půdě*. Zpracovatelé za MŽP zde navrhuji zrušení paragrafu 2 a předkládají nové postupy pro hodnocení rizikových látek v prostředí (MŽP 2016a).

Nový návrh vyhlášky o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy je nově sestaven z *preventivních* a *indikačních* hodnot obsahů rizikových prvků a rizikových látek v zemědělské půdě. Tyto limity jsou ve vztahu k požadavkům na zdravotní nezávadnost potravin a krmiv, dále k přímému ohrožení zdraví lidí a zvířat při kontaktu se zemědělskou půdou a k produkční funkci zemědělské půdy (Vácha & Sáňka 2009).

Návrh prošel v září roku 2015 připomínkovým řízením, kdy byl zaslán 33 povinným místům a taktéž byl doručen odborným institucím. Připomínky byly buď akceptovány, nebo vysvětleny. Uvádím zde například připomínku Agrární komory České republiky. Ta připomínkovala preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků po extrakci lučavkou královskou, které se dle jejich názoru neúměrně přitvrdily. Agrární komora uvádí, že hodnoty se používají jako kritérium vhodnosti aplikace kontaminovaných látek, např. kalů ČOV a sedimentů a takto bude aplikace omezena. Vyjádření MŽP je, že preventivní hodnoty rizikových prvků jsou v souladu s vyhláškou č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití

upravených kalů na zemědělské půdě a také ve vyhlášce č. 259/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě. Kaly a sedimenty nemohou být při překročení preventivních limitů v zemědělské půdě do těchto půd dále přidávány.

Agrární komora dále vyžadovala, aby navržené preventivní hodnoty pro toxický, ale zároveň mikrobiogenní Zn byly sníženy, jelikož například fluvizemě v ČR nemohou splnit tyto limity. Navrhovali ponechání původní hodnoty $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ místo navrhovaných $120 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. MŽP vysvětlilo, že rozdíly v toxickém či biogenním působení jsou zohledněny u vyššího stupně limitů, a to u limitů *indikačních*, kde tabulková hodnota odpovídá $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. V následujícím textu prezentuji nové preventivní a indikační limity pro potenciálně rizikové prvky (MŽP 2016b).

4.2.1 Preventivní limity

Preventivní limit je statisticky odvozený z pozadřových hodnot rizikových prvků zemědělských půd v České republice (Tabulka 3). Upozorňuje na zvýšení koncentrací látek v půdě bez přímého rizika. Slouží jako kritérium pro rozhodování v případech aplikací látek do půdy.

Tabulka 3 Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny (upraveno dle nového návrhu vyhlášky MŽP)

Kategorie půd	Preventivní hodnota ¹⁾										
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg ²⁾	Ni	Pb	V	Zn
Běžné půdy ³⁾	20	2.0	0.5	30	90	60	0.3	50	60	130	120
Lehké půdy ⁴⁾	15	1,5	0.4	20	55	45	0.3	45	55	120	105

Vysvětlivky k tabulce 3:

1) Hodnoty se netýkají půd geogenně anomálních.

2) Celkový obsah.

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

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

4.2.2 Indikační limity

Indikační limit se vztahuje k riziku ohrožení kvality a kvantity rostlinné produkce a přímého ohrožení lidského zdraví při pohybu na kontaminované půdě inhalačním, dermálním nebo orálním příjmem. Překročení limitu poukazuje na možná rizika. Při překročení by mělo následovat další šetření nebo je-li to nutné, remediační opatření. Za překročení indikační hodnoty obsahu rizikového prvku v zemědělské půdě se považuje překročení ve výluhu v lučavce královské. Pro vyhodnocení je tedy nutné provést nejprve chemickou analýzu obsahu prvku v lučavce a při překročení indikační hodnoty je nutné provést extrakci v NH_4NO_3^3 (Tabulka 4, 5 a 6).

Tabulka 4 Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být ohrožena zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny (upraveno dle nového návrhu vyhlášky MŽP)

Rizikový prvek	Půdní druh	pH/CaCl ₂	Indikační hodnota	
			Extrakce lučavkou královskou	Extrakce NH_4NO_3
As	-	-	40.0	1.0
	Běžné půdy ¹⁾	< 6.5	1.5	-
		> 6.5	2.0	0.1
		> 6.5	2.0	0.04
	-	< 5.0	90	-
-	5.0-6.5	150	-	
Ni	-	> 6.5	200	-
	-	-	-	1.0
Pb	-	-	300	1.5
Hg ³⁾	-	-	1.5	-

Vysvětlivky k tabulce 4:

- 1) Běžné půdy: písčito-hlinité, hlinité, jílovohlinité a jílovité, které zaujímají převážnou část zemědělsky využívaných půd. Jedná se o půdy s normální variabilitou prvků, s normálním půdním vývojem v různých geomorfologických podmínkách včetně půd na karbonátových horninách
- 2) Lehké půdy: půdy vzniklé na velmi lehkých a chudých matečních horninách jako jsou písky a štěrkopísky. Při vymezení těchto půd se vychází ze zastoupení jemných částic (do 0,01 mm), které tvoří maximálně 20 %. Tyto půdy se vyznačují velmi nízkou absorpční kapacitou.
- 3) Celkový obsah.

³ Dusičnan amonný

Tabulka 5 Indikační hodnoty, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy v mg·kg⁻¹ (upraveno dle nového návrhu vyhlášky MŽP)

Rizikový prvek	pH/CaCl ₂	Indikační hodnota	
		Extrakce lučavkou královskou	Extrakce NH ₄ N0 ₃
Zn	-	400	-
	-	-	20
	< 6.5	150	-
Ni	> 6.5	200	-
	-	-	1.0
	< 5.0	150	-
Cu	5.0-6.5	200	-
	> 6.5	300	-
	-	-	1.0

Tabulka 6 Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat v mg·kg⁻¹ (upraveno dle nového návrhu vyhlášky MŽP)

Rizikový prvek	Indikační hodnota
	(extrakce lučavkou královskou)
As	40
Cd	20
Pb	400
Hg ¹⁾	20

Vysvětlivky k tabulce 6:

1) Celkový obsah.

4.2.3 Porovnání limitních hodnot rizikových prvků obou vyhlášek

Porovnání limitních hodnot rizikových prvků stanovených v lučavce královské v zemědělských půdách České republiky v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ve vyhlášce č. 13/1994 Sb. a návrhu nové vyhlášky (Tabulka 7). *U všech prvků došlo po novu k výraznému snížení limitních hodnot.* Kritéria pro hodnocení zatížení půd těžkými kovy jsou podle nových preventivních limitů přísnější a mělo by dojít k efektivnější ochraně zemědělského půdního fondu.

Tabulka 7 Rozdíly v limitních hodnotách vyhlášky č. 13/1994 Sb. a nových preventivních hodnot

Prvek	Max. přípustné hodnoty vyhlášky		Preventivní limity	
	č. 13/1994 Sb. (extrakce v lučavce)		(extrakce v lučavce)	
	Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy
As	30	30	15	20
Be	7	7	1.5	2
Cd	0.4	1	0.4	0.5
Co	25	50	20	30
Cr	100	200	55	90
Cu	60	100	45	60
Hg	0.6	0.8	0.3	0.3
Mo	5	5	-	-
Ni	60	80	45	50
Pb	100	140	55	60
V	150	220	120	130
Zn	130	200	105	120

4.3 Popis a cíle porovnávaného projektu RECETOXu

Výsledky mé diplomové práce porovnávám s výsledky Centra pro výzkum toxických látek v prostředí (dále RECETOX) při Masarykova univerzitě v Brně, a jejich projektem *Dopady povodní na kontaminaci půd a potravních řetězců rizikovými látkami* (VG20102014026). V této kapitole se věnuji popisu tohoto projektu, materiálu a metodám analytického výzkumu.

Výzkumný tým Masarykovy univerzity vytipoval během let 2012 – 2014 na 100 lokalit v hlavních oblastech fluvizemí ČR. Jednalo se o povodí Vltavy, Labe, Berounky, Jizery, Ohře, Moravy, Dyje a Odry. Odebrali směsné vzorky půd pro analýzu fyzikálně-chemických parametrů a rizikových látek. Na polovině lokalit odebrali také vzorky

rostlin ze zemědělské produkce. Na třetině lokalit byly provedeny odběry ze dvou horizontů (humusový a podpovrchový) ke zjištění distribuce kontaminantů v půdním profilu. Ve všech případech šlo o lokality, které mohou být potenciálně zatížené záplavami. Místa pro vzorkování byla zvolena poblíž vodního toku. Zejména oblasti, kde je zvýšené množství potenciálních zdrojů znečištění (chemické závody, čističky odpadních vod, závody na zpracování kovů, oblast vyšší frekvence dopravy), ale vzorky byly odebrány i z lokalit, kde není mnoho lokálních zdrojů znečištění. Vědci zjišťovali obsahy rizikových prvků a obsahy perzistentních organických polutantů a u vybraných vzorků půd byly provedeny ekotoxikologické testy. Cílem projektu bylo vytvořit návrh opatření směřujících ke snížení rizika ohrožení lidského zdraví rizikovými látkami, tzv. Rozhodovací schéma (Příloha 1). Výsledkem je Certifikovaná metodika, která udává metodické postupy k omezení vstupu rizikových látek do rostlinné produkce v oblastech postižených periodickými povodněmi (Sáňka et al. 2014).

4.3.1 Materiál – studie RECETOXu

Půdní vzorky byly odebrány jako směsné vzorky z 10 jednotlivých odběrů z plochy 1 ha. Vhodné období pro takový odběr vzorků bývá obvykle jaro a podzim. Byl kladen důraz, aby bylo odebráno stejné množství zeminy. U orné půdy byl odebrán orniční horizont (A) 0-25 cm a minerální horizont (M) 35-60 cm, u trvalých travních porostů humusový horizont (A) 0-10 cm a minerální horizont (M) 35-60 cm. Odběr byl prováděn nerezovým rýčem, z níže uloženého horizontu se vzorek odebíral půdním vrtákem. Pozornost byla věnována důsledné čistotě, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků, proto při odběru a manipulaci se vzorkem byly použity gumové rukavice. U obou horizontů byly odebrány cca 2 kg zeminy.

Ještě v terénu byly všechny vzorky homogenizovány (jednotlivé směsné vzorky byly promíchány) a byla provedena kvartace. Směsný vzorek se rozprostřel do tvaru čtverce a dvěma úhlopříčnými liniemi rozdělil. Matrice byla rozdělena na čtvrtiny, z nichž se dvě v protilehlých rozích odstranily, a ze zbylých dvou se připravili směsné vzorky na analýzy. Všechny vzorky byly v terénu označeny příslušným kódem. Každý homogenizovaný vzorek z horizontu A a M o hmotnosti 2 kg, byl rozdělen na 2 jednotlivé vzorky po 1 kg, které byly využity na analýzu:

- a) Rizikových prvků a základních půdních vlastností, 1 kg zeminy byl uchován v PE sáčku.
- b) POPs a dioxiny, 1 kg zeminy byl uchován ve skleněné nádobě o objemu 0,7 l.

V rámci dokumentace byla provedena fotodokumentace lokalit, kde byly směsné vzorky odebrány. Zaznamenána byla vzdálenost od řeky a land use (trvalý travní porost, orná půda). Každý vzorek byl opatřen GPS souřadnicemi ve středu odběrové plochy (Sáňka et al. 2004).

4.3.2 Stanovení rizikových prvků lučavkou královskou

Pro stanovení rizikových prvků byly vzorky sušeny na vzduchu při teplotě, která nepřesahovala 40°C. Půdní vzorek se upravil na velikost menší než 2 mm (jemnozem I.⁴) dle normy ČSN ISO 11464. Takto připravený půdní vzorek se dále namlel na analytickou jemnost (jemnozem II.⁵) na achátové misce. Pro stanovení rizikových prvků REXETOX použil metodu extrakce v lučavce královské, se kterou porovnávám výsledky mé práce. Samotný výluh v lučavce výzkumný tým RECETOXu provedl takto:

1. Do Erlenmayerovy baňky se zábrusovým hrdlem o objemu 250 ml byly naváženy 2 g vzorku (jemnozeme typu II.) s přesností na 3 desetinná místa.
2. Následně bylo přidáno 7 ml kyseliny dusičné (HNO₃) a vzorek se nechal přes noc odstát při laboratorní teplotě.
3. Dále bylo přidáno 21 ml kyseliny chlorovodíkové (HCl) a tato směs se nechala odstát v digestoři do té doby, než byl ukončen vývin plynů.
4. Erlenmayerova baňka byla dále uzavřena zpětným chladičem a přendána na topnou desku, kde se směs vařila po dobu 2 hodin.
5. Po ochlazení se obsah kvantitativně převedl do odměrné baňky o objemu 100 ml, kde se doplnil po rysku, promíchal se a byl zfiltrován do plastových nádob. Prvý podíl byl odstraněn.

⁴ z vysušeného vzorku se odstraní větší částice skeletu, rostlinné a živočišné zbytky a poté se vzorek ručně proseje pomocí síta s velikostí ok < 2 mm

⁵ zeminu z jemnozeme I upravíme pomocí sít o průměru ok 0,25 mm

Výsledkem takového postupu je mineralizát půdních vzorků vhodný pro stanovení *pseudototálního* obsahu rizikových prvků. Obsahy rizikových prvků byly měřeny metodou *plamenové atomové absorpce* (FAAS) na přístroji Varian AAS 240 FS pro získání informací o Cu, Ni, Pb a Zn a metodou *elektrotermické atomizace* (ETA AAS) na přístroji Varian AAS 240 Z pro získání koncentrací Cd. Hydridový systém byl použit pro zjištění obsahu As (Sáňka et al. 2014).

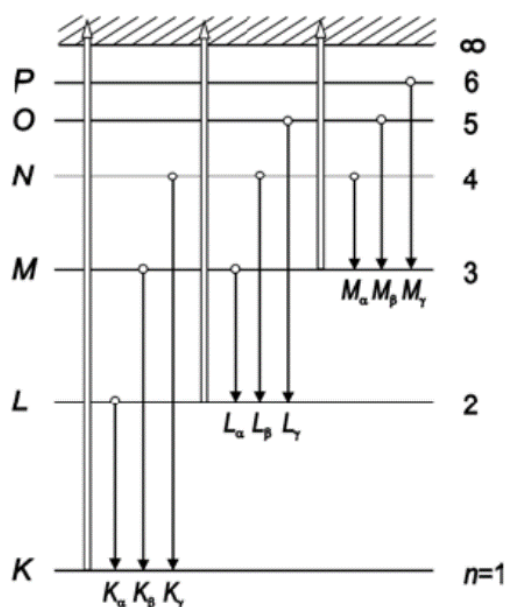
Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je metoda sloužící ke stanovení koncentrace většího počtu kovových prvků. Principem AAS je absorpce monochromatického světla volnými atomy kovů v plynném stavu. Absorbované záření odpovídá přechodu ze základního energetického stavu na vyšší energetickou hladinu. Kovové atomy absorbují pouze světlo takových vlnových délek, které samy mohou emitovat. Absorpční spektrum má podobně jako emisní spektrum čárový charakter. Každé spektrální čáře v emisním spektru odpovídá jedna čára stejné vlnové délky v absorpčním spektru. Atomy absorbují nejvíce ty spektrální čáry (vlnové délky), které samy nejsilněji emitují. Čáry, které nejvíce absorbují, se nazývají rezonanční čáry.

Pro účely stanovení kovů metodou AAS je nutné převést kovové ionty do stavu volných atomů. To se děje zahříváním v plameni nebo elektrotermicky. AAS dělíme na **plamenovou** a **elektrotermickou**. Teplem se v obou případech přerušuje chemické vazby, ionty jsou redukovány příjmem elektronů ze spalování a vznikají volné atomy. Základním krokem metody AAS je atomizace vzorku, a to v případě FAAS atomizace plamenem a u elektrotermické (bezplamenové) AAS se atomizace provádí elektrickým zahříváním roztoku vzorku umístěného v grafitové nebo wolframové lodičce. Přístroj, který se u této metody využívá, se nazývá atomový absorpční spektrometr a skládá se ze tří základních částí - zdroj atomizace, optický systém, řídicí a vyhodnocovací jednotka (Schneiderka 2012).

Půdní vzorky se běžně stanovují ve výluhu v lučavce královské a následně atomovou absorpční spektrometrií. Naproti tomu rentgenová fluorescenční analýza zatím není v pedologii rozšířená. V rámci mé kvalifikační práce se zaměřuji na zjištění prvkového složení půdních vzorků a obsahy stanovených prvků právě metodou rentgenové fluorescence.

4.4 Rentgenová fluorescenční analýza

Abychom se dostali k jádru metody, je na místě připomenout podstatu rentgenového záření (dále rtg). Rentgenové záření je ionizující elektromagnetické záření o vlnových délkách 0,001nm až 10 nm. Rozlišujeme dva typy primárního rentgenového záření. Spojité (brzdné rtg. záření) a čárové (charakteristické rtg. záření), které dále popíšu. Charakteristické rtg. záření vzniká interakcí budícího záření s atomy vzorku, které vytrhne elektron z vnitřní energetické hladiny nejbližší jádru atomu jednotlivých prvků (slupka K). Případně z druhé energetické hladiny (slupka L) nebo třetí (slupka M). Po vyražení elektronu vznikne ve slupce K (L , M ...) díra, která se zaplní přeskokem elektronu z vyšší slupky ($L \rightarrow K$, $M \rightarrow L$...), jako je znázorněno na Obrázku 4.



Obrázek 4 Schématické znázornění vzniku rentgenového čárového spektra. Dvojitě šipky znázorňují vznik děr a jednoduché šipky jejich zaplnění (© Oto Mestek 2010)

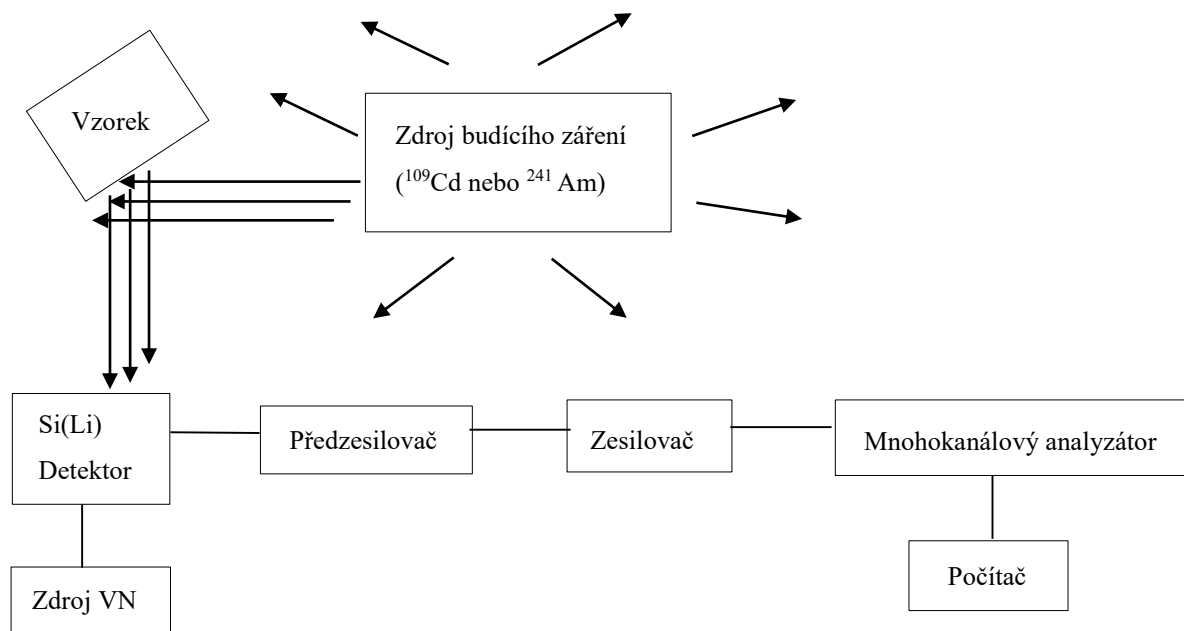
K tomuto jevu dojde z důvodu, že takto nestabilní atomy jsou energeticky v nevýhodné pozici a tudíž mají tendenci se navrátit se do svého základního stabilního stavu. K tomu dojde přechodem elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší, přičemž bude vyzářen rozdíl energie ve formě elektromagnetického záření. Přechodem elektronu do základní hladiny K vzniká charakteristické rentgenové záření série K . Přechodem elektronu z L do K vzniká dublet (sdružená dvojice) označovaná jako $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$. Přechodem elektronu z hladiny M do K vzniká dublet označovaný jako $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 3}$. Atomy jednotlivých prvků emitují charakteristické rentgenové záření, které je jedinečné pro každý prvek periodické tabulky (Koplík 2014).

Pro vybuzení atomů do nestabilního stavu používáme budící záření z rentgenové lampy, nebo radioizotopových zdrojů. Radioizotopy produkují stabilní záření vhodné pro buzení středně těžkých až těžkých prvků. Jsou to rozměrově malé zdroje bez nutnosti napájení (Tölgyessy et al. 1990, Otruba 2011). Radioizotopy jsou charakterizovány poločasem přeměny, typem rozpadu (alfa, beta, gama), aktivitou zářiče a emitovanou energií (Beckhoff et al. 2009). Pro naměření vzorků pro tuto diplomovou práci jsem využila radioizotopy ^{241}Am a ^{109}Cd jejichž fyzikální vlastnosti uvádím v Tabulce 8.

Tabulka 8 Přehled základních charakteristik nejčastěji používaných radionuklidů (© Richard Koplík 2014)

Izotop	Poločas přeměny	Energie fotonu	Excitované prvky
^{109}Cd	453 dnů	22 keV	K – Mo (K série) Sn – U (L série)
^{241}Am	433 let	59.5 keV	Sn – Tm (K série)

Budící záření dopadá na vzorek a interaguje s jeho atomy. Takto ozařovaný vzorek emituje sekundární záření detekované detektorem spektrometrické sestavy, viz Obrázek 5.

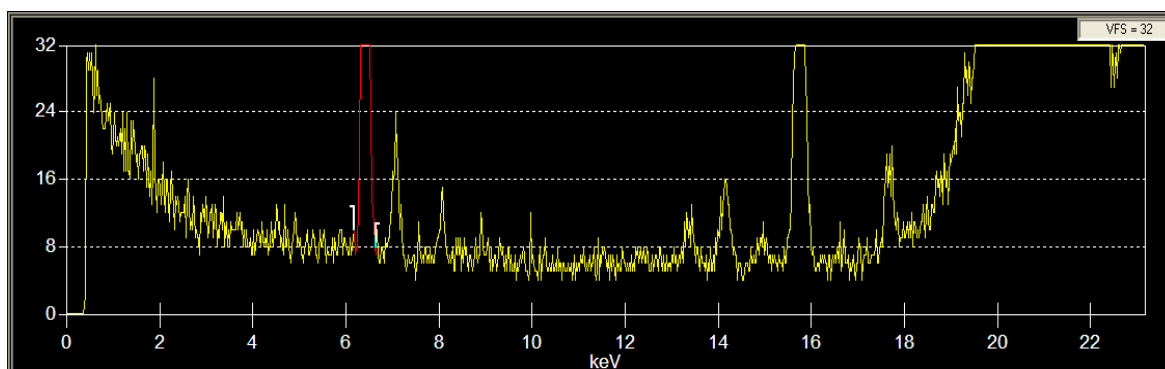


Obrázek 5 Obecné schéma ED XRF spektrometru (© Václav Helán 2005)

Podle toho, jak je charakteristické rtg. záření zpracováno, dělíme rentgenové fluorescenční spektrometry na vlnově disperzní (WD XRF) a energiově disperzní (ED XRF).

U vlnově disperzních spektrometrů dochází k separaci rentgenového záření na krystalu na základě různých vlnových délek. U energiově disperzních spektrometrů dochází k detekci na základě různých energií fotonů sekundárního rentgenového záření. Základní součástí ED XRF je detektor. Rtg. záření je detekováno na detektoru, jehož pomocí jsou dopadající fotony záření převáděny na napěťové impulzy, které jsou dále zpracovány vyhodnocovací elektronikou. U ED XRF se velmi často používá polovodičový křemíkový detektor kompenzovaný lithiem Si(Li); (Koplík 2014). Výhodou používání Si(Li) detektorů je vysoká energiová rozlišovací schopnost (1 keV až 40 keV), která je pro tuto metodu žádoucí. Nevýhodou je, že polovodičové detektory ke svojí funkci vyžadují chlazení na nízké teploty. V případě detektoru Si(Li) na teplotu kapalného dusíku (Beckhoff 2006).

Na detektor navazuje předzesilovač a zesilovač impulzů, kde jsou tyto impulzy zesíleny a přetvarovány. Podle velikosti jsou následně impulsy rozříděny do kanálů mnohakanálového analyzátoru, kde každý kanál reprezentuje počet naměřených impulzů se stejnou výškou (energií); (Helán 2005, Beckhoff 2006). Takové rozdělení signálu úzce souvisí se spektrem záření vstupujícího do detektoru. Na displeji spektrometru je v průběhu celého měření zobrazováno spektrum, viz Obrázek 6.



Obrázek 6 Spektrum jednoho z půdních vzorků, kde vodorovná osa představuje kvalitativní analýzu tj. jaké prvky jsou přítomny a vertikální osa kvantitativní analýzu, jaké množství prvku je přítomno

Spektrum nám charakterizuje složení vzorku. Na vertikální ose je vynášen počet impulzů, anebo počet impulzů za sekundu – tzv. intenzita. Vodorovná osa značí energetický rozsah. Spektrum se skládá z pozadí a píků⁶ charakteristického záření.

⁶ Z anglického peak – vrchol.

Velikost píku charakteristického záření ve spektru je úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku a jeho poloha ve spektru jednoznačně určuje daný prvek. Plocha pod píkem nám udává informaci o míře obsahu daného prvku (Helán 2005). Rentgenová fluorescenční analýza je metoda využívaná pro chemickou prvkovou analýzu materiálů v pevném nebo kapalném stavu. Lze ji použít pro analýzu téměř všech prvků periodické tabulky. Je nedestruktivní, spolehlivá a vyžaduje jednoduchou přípravu vzorků. Na rozdíl od AAS se vzorek nemusí převádět do roztoku. Výhodou je možnost analyzovat prvky současně v koncentracích od desetin ppm⁷ až po desítky procent obsahu prvků (Helán 2005). Nevýhodou je možné ovlivnění výsledků, pokud se píky ve spektrech překrývají (Beckhoff 2006).

⁷ z anglického parts per million, kde platí 1 % = 10 000 ppm

5 Analýza půdních vzorků ED XRF spektrometrem

5.1 Materiál

Celkem bylo analyzováno 53 vzorků půdy: 31 vzorků z nivy řeky Moravy a 22 vzorky z nivy řeky Labe. Dále byly vzorky rozlišeny podle hloubky jejich odběru na: A (humusový horizont) a B (podpovrchový) horizont. Z čehož 36 vzorků patřilo do skupiny A horizont a 17 do skupiny B horizont. Půdní vzorky byly poskytnuty od Centra pro výzkum toxických látek RECETOX v Brně při Masarykově Univerzitě. Seznam vzorků s jejich označením a místem původu dokládá Příloha 2.

5.2 Použité přístroje a zařízení

Sušicí trouba (Hakaa).

Analytická váha: model AG204 (Mettler Toledo).

ED XRF spektrometr:

a) *Polovodičový Si(Li) detektor*: model SSL30145 (Canberra).

Specifikace detektoru: aktivní plocha 30 mm², 3 mm tloušťka, vstupní beryliové okénko s tloušťkou 25 μm, energiové rozlišení (FWHM) – 145 eV při 5.9 keV energii.

b) *Radioizotopový zdroj ¹⁰⁹Cd a ²⁴¹Am*

¹⁰⁹Cd: $E_{\gamma} = 22.16$ keV, aktivita ke dni měření 50,07 MBq.

²⁴¹Am: $E_{\gamma} = 59.6$ keV, aktivita ke dni měření 118,15 MBq.

c) *Mnohakanálový analyzátor (DSA 1000, Canberra)*

5.3 Postup a podmínky měření

A) Kalibrační křivka

Jedná se o nalezení funkční závislosti mezi známým množstvím nebo koncentrací analytu a úrovní měřeného signálu. Pro sestavení kalibrační křivky je potřeba proměřit několik standardních vzorků. Je žádoucí, aby jejich složení bylo blízké analyzovaným vzorkům. Standardy i vzorky měříme vždy za stejných geometrických podmínek. Pro účely mé

experimentální práce bylo použito a proměřeno 7 půdních standardních referenčních vzorků. Tyto standardy byly ověřeny větším počtem laboratoří. Z kalibrační křivky dostaneme hodnotu počtu impulzů, který odpovídá 1% daného prvku. Kalibrační křivka slouží k výpočtu koncentrací prvků ve vzorku.

B) Příprava experimentálních vzorků

53 vzorků bylo rozmístěno do Petriho misek a ponecháno v sušící troubě (značky Hakaa) na 3 hodiny při 105°C. Poté byly vzorky rozemlety na analytickou jemnost v třecí misce s tloučkem. Byly jimi vyplněny vzorkovnice s Mylarovou folií a byly naváženy na analytické váze na přibližně 4 g. Přehled vzorků je v Příloze 1.

C) Měření experimentálních vzorků

1) Nastavení geometrie měření: Zdroj – vzorek = vzdálenost 0,5 cm; úhel dopadu: 45°
Detektor – vzorek = vzdálenost 1cm; vzniklý úhel 45°.

2) Vložen radioizotopový zdroj ^{109}Cd (nebo ^{241}Am).

3) Nastaven čas měření: pro ^{109}Cd zvoleno 900 s,
pro ^{241}Am zvoleno 1800 s.

4) Spuštěno měření v základním programu pro vyhodnocování spekter: Genie 2000 (Canberra).

5) Zpracování spekter probíhá automaticky pomocí počítače. Analýzu spektra je možné provést automaticky s vhodně zvoleným softwarem s použitím tabulky rentgenových spekter. Pro vyhodnocení naměřených spekter byl použit program pro komplexní vyhodnocování spekter WinAxil (Canberra). V tomto programu byl odstraněn šum z pozadí a získán výčet ploch pod píkem pro každý detekovaný prvek ve vzorku.

6) Po získání informace o ploše pod píkem bylo možné přejít ke kalkulaci koncentrací jednotlivých detekovaných prvků.

Byl použit vzorec:

$$C_{el} = \frac{S_{el}}{I_{cal}} \cdot \frac{n_{cal}}{n_s} \cdot \frac{T_{cal}}{T_s}$$

C_{el} – koncentrace prvku

S_{el} – plocha pod píkem

I – počet impulzů, který odpovídá 1% daného prvku (z kalibrační křivky)

n_{cal} – koeficient, který se získá při sestavení kalibrační křivky (podíl nekoherentního a koherentního rozptylu)

n_s – koeficient, který odečítá matriční vlivy v analyzovaném vzorku (slouží ke korekci chyb)

T_{cal} – čas měření standardních referenčních vzorků

T_s – čas měření analyzovaných vzorků

Čas měření standardů a vzorků byl ve všech případech shodný. Výpočty koncentrací byly provedeny v tabulkovém procesoru Microsoft Excel 2010.

Fotodokumentaci z laboratoře dokládá Příloha 3.

6 Výsledky

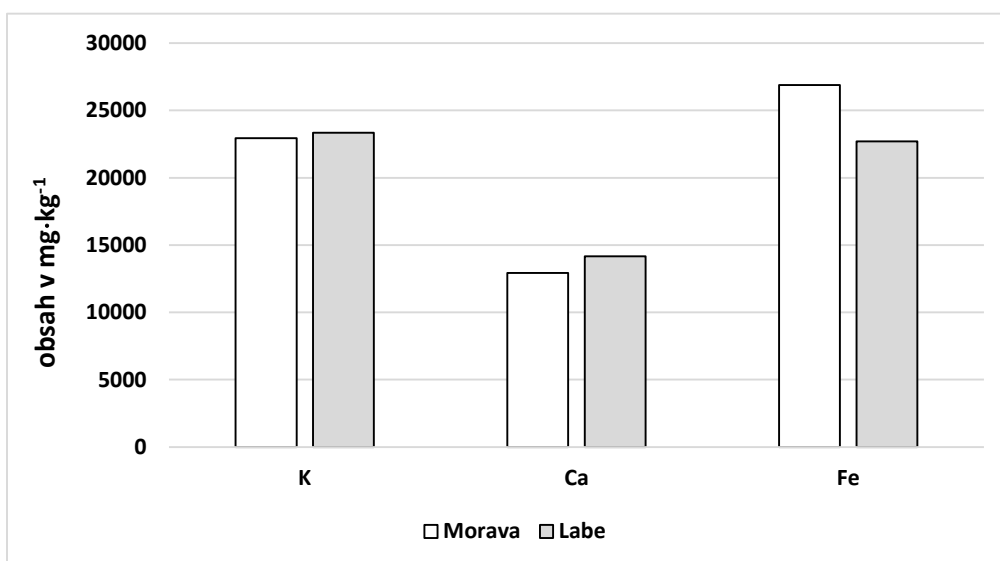
6.1 Prvkové zastoupení analyzovaných fluvizemních půd

V celkovém souboru 53 vzorků fluvizemních půd jsem zjistila ve všech vzorcích přítomnost těchto prvků:

Tabulka 9 Prvky zjištěné XRF analýzou pomocí jednotlivých radioizotopů

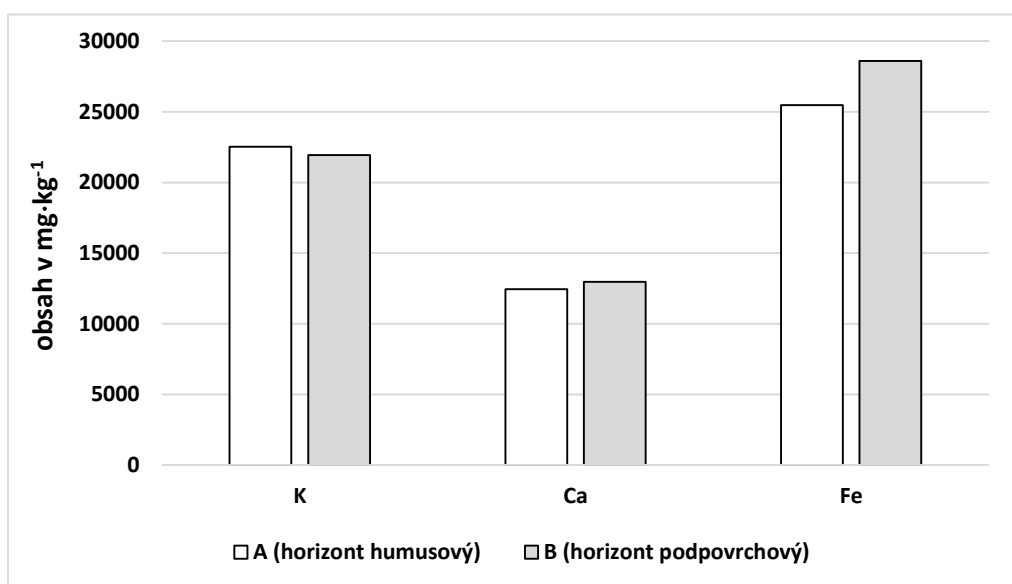
¹⁰⁹ Cd	K, Ca, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Pb
²⁴¹ Am	Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr a Nd

V rámci této podkapitoly uvádím zjištěné obsahy některých významných makro a mikroživin, které jsem ve svých vzorcích stanovila a také zjištěné obsahy abiogenních prvků (Rb, Sr a jiné). Nejvíce zastoupeny byly prvky K, Fe a Ca v různých poměrech u jednotlivých půdních vzorků. Průměrné hodnoty makroprvků K, Ca, a Fe vykazují u řeky Moravy i řeky Labe blízkých hodnot (Obrázek 7). Nejméně je z těchto živin u obou řek zastoupen Ca, obsah K a Fe kolísá. Zastoupení prvků se u půd řeky Moravy pohybuje v průměrných hodnotách Fe 2.7 % > K 2.3% > Ca 1.3 % a u řeky Labe Fe 2.3 % = K 2.3% > Ca 1.4 %.

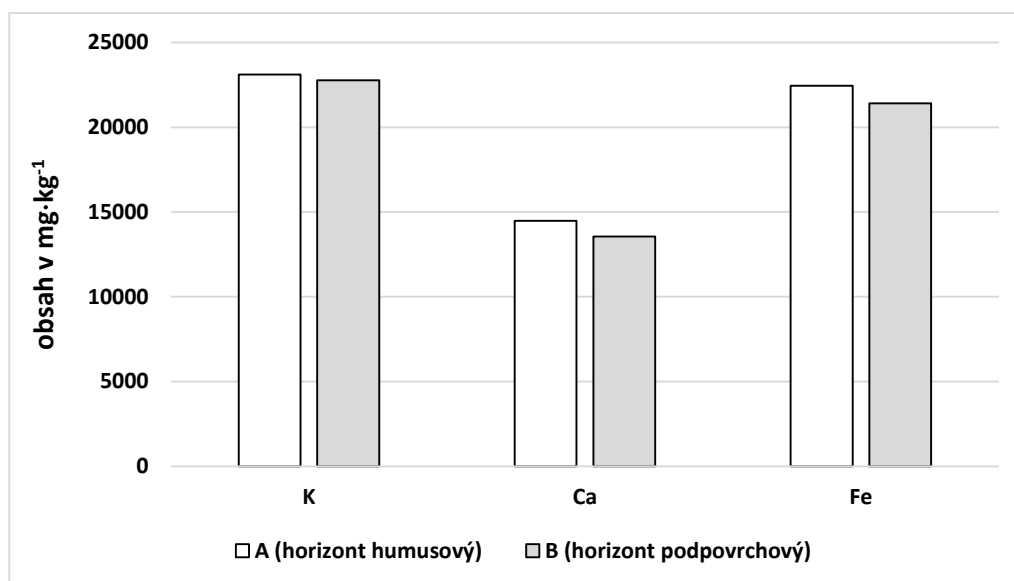


Obrázek 7 Porovnání obsahů K, Ca a Fe v obou horizontech v nivě řeky Moravy a nivě řeky Labe

Při porovnání průměrných obsahů K, Ca a Fe v A horizontu (humusového) a B horizontu (podpovrchového) v obsahu v nivě řeky Moravy nepozorujeme výrazné rozdíly (Obrázek 8). Obsahy těchto prvků jsou vyrovnány. V nivě řeky Moravy se Fe vyskytuje v A i B horizontu ve větším zastoupení než K. U vzorků z řeky Moravy se prvky pro A horizont vyskytují v tomto zastoupení: Fe 2.5% > K 2.3% > Ca 1.2 %. B horizont řeky Moravy je zastoupen těmito prvky ve stejném pořadí, jen s málo odlišnými obsahy Fe 2.9 % > K 2.2 % > Ca 1.3 %.



Obsahy železa a draslíku jsou ve 22 půdních vzorcích nivě řeky Labe, na rozdíl od řeky Moravy, téměř vyrovnané (Obrázek 9). Vápník je zastoupen z těchto prvků nejméně. Prvkové zastoupení je v tomto poměru: pro A horizont u vzorků Labe: K 2.3% > Fe 2.2% > Ca 1.5 %. Pro B horizont u řeky Labe: K 2.3 % > Fe 2.1 % > Ca 1.4 %. Ve vzorcích řeky Labe je tedy draslík obsažen ve větší míře než železo, v případě vzorků řeky Moravy je tomu naopak. Při porovnání horizontů u fluvizemních půd řeky Labe je v A horizontu mírná převaha draslíku, železa a vápníku oproti horizontu B.



Obrázek 8 Porovnání obsahů K, Ca a Fe v A horizontu a B horizontu nivy řeky Labe

Pro úplnost údajů uvádím všechny zjištěné obsahy K, Ca, Fe i Mn (Tabulka 10 a 11).

Tabulka 10 Obsahy makroživin (K, Ca) a mikroživin (Fe, Mn) v půdních vzorcích řeky Labe v mg·kg⁻¹

Kód a název lokality	K	Ca	Fe	Mn
FP/01/A České Kopisty	21147	10783	24578	1195
FP/04/A Černá u Bohdanče	29812	14631	31139	1091
FP/11/A Kojice	16675	11903	16079	1239
FP/12/A Řečany n. Labem	22683	13102	29402	1542
FP/12/B Řečany n. Labem	14062	6909	21242	983
FP/13/A Borek	25778	17715	12976	1211
FP/14/A Píšťany	25933	14269	21418	1247
FP/14/B Píšťany	23770	17589	25212	1213
FP/18/A Kolín	22744	16190	25894	1245
FP/18/B Kolín	28581	12932	25289	1286
FP/19/A Přerov n. Labem	16455	9374	26840	1348
FP/20/A Tuhaň	19340	9930	13385	764
FP/20/B Tuhaň	19532	11553	11982	1300
FP/27/A Chvalovice	21243	20119	13010	1120
FP/36/B Boletice	30414	22840	49347	1676
FP/37/A Žernoseky	24915	18616	18461	1014
FP/38/A Račice	24857	18916	22110	1100
FP/38/B Račice	27891	18823	23303	1170
FP/39/A Počeplice	27549	10663	12913	1045
FP/48/A Opatovice	19480	12174	31117	1446
FP/49/A Mělník	22914	13209	16082	1078
FP/50/A Dvůr Králové n. Lab.	27452	9445	27454	1246

Tabulka 11 Obsahy makroživin (K,Ca) a mikroživin (Fe,Mn) v půdních vzorcích řeky Moravy v mg·kg⁻¹

Kód a název lokality	K	Ca	Fe	Mn
FB/02/A Bělov	22352	13199	17218	999
FB/03/A Pod Dubovou	25153	11721	22149	1442
FB/04/A Spytihněv	21573	10895	17279	1267
FB/10/A Vnorovy	19898	9743	26049	1266
FB/10/B Vnorovy	27693	11054	28012	1560
FB/11/A Rohatec (kolonie)	20151	10308	22367	1123
FB/11/B Rohatec (kolonie)	18089	12390	21933	1137
FB/12/A Rohatec	25115	17358	37026	783
FB/12/B Rohatec	22762	12855	33742	1135
FB/28/A Postoupky	30657	13563	18002	933
FB/28/B Postoupky	19533	13427	28712	1399
FB/33/A Chomoutov	26474	12003	19897	707
FB/33/B Chomoutov	24221	9791	17163	1036
FB/34/A Hynkov	20124	11566	27792	1155
FB/35/A Tážaly	18658	10822	29032	1191
FB/35/B Tážaly	28538	15560	33945	1308
FB/36/A Kožušany	26452	17055	37196	1348
FB/39/A Tovačov	23330	13180	22697	1450
FB/39/B Tovačov	21097	12836	36473	1227
FB/40/A Dub nad Moravou	26938	13560	26897	1302
FB/40/B Dub nad Moravou	26379	13031	24343	1111
FB/41/A Moravský písek	17836	12005	26768	1267
FB/41/B Moravský písek	11756	10685	33270	1945
FB/42/A Litovel	20364	9036	21920	1068
FB/42/B Litovel	19330	18143	28276	1374
FB/43/A Mladeč	30541	18007	35691	1347
FB/44/A Rájec	18277	15416	29495	1088
FB/44/B Rájec	23151	13853	28137	815
FB/45/A Leština	25754	12615	21078	1219
FB/46/A Olšany	25635	12929	34096	1256
FB/47/A Postřelmov	23068	12259	26900	1068

Mangan byl prokázán ve všech vzorcích v rozmezí hodnot pro řeku Moravu 707-1399 mg·kg⁻¹. Průměrně se mangan vyskytoval v 31 fluvizemních půdách v koncentraci 1204 mg·kg⁻¹. V nivních půdách řeky Labe se mangan vyskytoval ve větším rozmezí, a to od 764-1676 mg·kg⁻¹. Průměrný obsah manganu zde činil 1212 mg·kg⁻¹. V nivních půdách obou řešených toků se mangan vyskytuje v širokém rozpětí.

Dále jsem stanovila obsahy pro rubidium, stroncium, zirkonium a baryum (Tabulka 12).

Tabulka 12 Rozsah naměřených hodnot pro Rb, Sr, Zr a Ba pro řeku Moravu a Labe v mg·kg⁻¹

Oblast	Rb	Sr	Zr	Ba
Morava	67-162	95-208	125-501	417-505
Labe	46-190	82-160	149-499	291-601

V nivě řeky Moravy jsem stanovila průměrný obsah rubidia na 115 mg·kg⁻¹, stroncia na 140 mg·kg⁻¹ a zirkonia na 327 mg·kg⁻¹. Průměrný obsah rubidia v nivě řeky Labe jsem stanovila na 116 mg·kg⁻¹, stroncia a na 139 mg·kg⁻¹ a zirkonia na rovných 300 mg·kg⁻¹.

Ve všech půdních vzorcích byla zjištěna přítomnost barya. Z výsledků je patrné, že průměrně se baryum vyskytuje ve vzorcích nivy řeky Moravy i Labe shodně v hodnotě 460 mg·kg⁻¹. Obsahy barya na 31 lokalitách v nivě Moravy jsou rozloženy rovnoměrně, což vypovídá i hodnota mediánu pro tyto půdy, která činí také 460 mg·kg⁻¹. Nejnižší hodnota barya na Moravě byla zjištěna ve vzorku FB/02/A v obci Bělov u Otrokovic, okres Zlín, kde dosahovala 417 mg·kg⁻¹. Nejvyšší hodnota barya ve fluvizemích z nivy řeky Moravy vykazovala 505 mg·kg⁻¹ a to ve vzorku FB/41/B v obci Moravský písek, která se nachází u Hodonína v Jihomoravském kraji. V A horizontu řek Moravy a Labe se vyskytoval K více než v B horizontu.

V nivě řeky Labe průměrné hodnoty barya vykazují také 460 mg·kg⁻¹, ale hodnota mediánu je 474 mg·kg⁻¹, což značí více nízkých hodnot nebo jednu extrémně nízkou hodnotu. Ve vzorcích z řeky Labe se vyskytují nejnižší i nejvyšší hodnoty naměřené pro Ba ze všech vzorků. Nejnižší hodnoty Ba vykazuje vzorek FP/13/A odebraný v obci Borek na Českobudějovicku 291 mg·kg⁻¹ a oba horizonty vzorku FP/20 v obci Tuhaň u Mělníka, pro A horizont 365 mg·kg⁻¹ a pro B horizont 302 mg·kg⁻¹. Nejvyšší hodnota byla naměřena v půdním vzorku FP/38 v obci Račice v obou horizontech. Pro A horizont 578 mg·kg⁻¹ a pro B horizont 601 mg·kg⁻¹. Račice se nacházejí v okrese Litoměřice, v Ústeckém kraji poblíž levého břehu řeky Labe.

6.2 Porovnání výsledků XRF a AAS

Hlavním cílem mé diplomové práce bylo porovnat výsledky obsahů vybraných těžkých kovů Cd, Ni a Pb s výsledky RECETOXu, Masarykova Univerzita. Výsledky ukazují, že se nepodařila ani v jednom případě potvrdit shoda mezi výsledky obsahů těchto kovů. Výsledky pro obsahy Cd, Ni a Pb naměřené rentgenovou fluorescenční analýzou vykazují skoro ve všech případech větší hodnoty. Porovnání výsledků obou metod je uvedeno v grafech v Příloze 5.

Pro Cd byla shoda prokázána pouze u vzorku FB/10/A odebraného na zemědělské půdě u obce Vnorovy na Hodonínsku, obsah $0.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. U čtvrtiny vzorků se nepodařil obsah kadmia zjistit. RECETOX vykazuje u těchto vzorků velmi nízké koncentrace. Nejvyšší hodnoty přesahující limit vyhlášky 13/1994 Sb ($1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) jsem zjistila u 7 vzorků v půdách kolem řeky Moravy a v 9 vzorcích v půdách nivy řeky Labe. U Moravy se jednalo o obsah $1.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a u Labe $1.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vyhláška 13/1994 Sb. je tedy v těchto případech překročena skoro 2krát. Preventivní limit pro kadmium je stanoven v návrhu nové vyhlášky na $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tento limit byl tedy také překročen. Hodnota indikačního limitu je nastavena na $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro kadmium. Mé výsledky tuto hranici nepřekročily.

Největší rozdíly v obsahu jsou u niklu. Hodnoty naměřené XRF analýzou jsou 4 až 16krát větší, než hodnoty, které byly získány extrakcí lučavkou (ASS) od RECETOXu. Nejvyšší obsah niklu jsem zjistila v nivě řeky Moravy ve vzorku FB/36/A na zemědělské půdě u Kožušan na Olomoucku. Naměřená hodnota činí $375 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Taková hodnota překračuje maximální přípustný limit ve vyhlášce 13/1994 Sb., který je pro nikl stanoven na $80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 4,5krát. Stejně tak přesahuje nově navržený preventivní i indikační limit (60 a $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). RECETOX zjistil nejvyšší hodnotu v nivě řeky Moravy v půdním vzorku FB/41/B u obce v Moravském Písku na Hodonínsku $62,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, což jen lehce překračuje preventivní limit a ostatní limity nepřesahuje. Nejmenší naměřený obsah niklu v nivě řeky Moravy byl spočítán ve vzorku FB/04/A v orniční vrstvě půdy v obci Spytihněv na Zlínsku a to $174 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tato hodnota taktéž přesahuje limit daný vyhláškou 13/1994 Sb. a preventivní limit. Indikační limit nepřesahuje. RECETOX stanovil Nejnižší obsah niklu v půdním vzorku FB/39/A na zemědělské půdě v Tovačově na Přerovsku a to $17,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

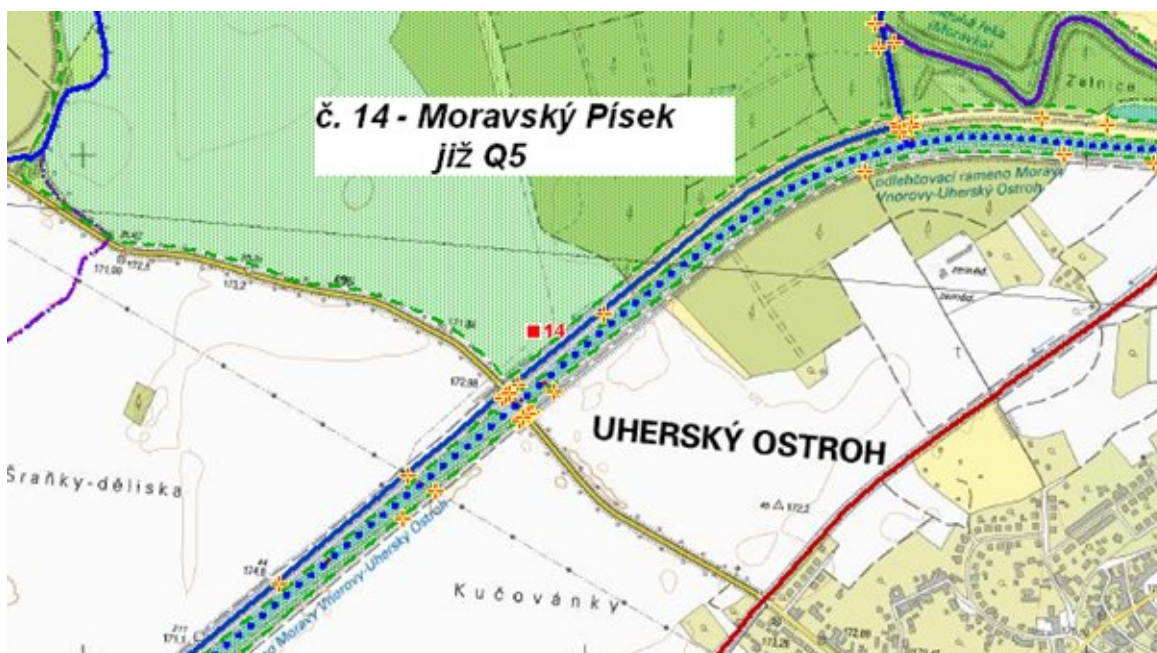
Zjištěný obsah niklu v půdních vzorcích řeky Labe je taktéž vysoký. Nejvyšší hodnotu jsem zjistila u půdního vzorku FP/18/A u obce Kolín na východě Středočeského kraje a to $403 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. V tomto případě došlo k překročení vyhlášky 13/1994 Sb. až 5krát. Preventivní hodnota je překročena skoro 7krát a indikační limit 2krát. Nejnižší obsah niklu ve fluvizemích kolem řeky Labe jsem spočítala na $129 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ve vzorku FP/14/A u obce Píšťany u Litoměřic, v Ústeckém kraji. Také v tomto případě jsou překročeny všechny limity dané zákonem pro hodnocení půd z hlediska zátěže rizikovými prvky. Výsledky z výluhu lučavky a AAS z RECETOXu pro půdní vzorky v nivě řeky Labe ukazují nejvyšší obsah niklu $40,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ve vzorku FP/04/A Černá u Bohdanče v Pardubickém kraji. Žádné zákonné limity nebyly překročeny. Nejnižší obsah niklu $5,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ zjistili ve vzorku z obce Tuhaň u Mělníka.

Obsahy olova zjištěné XRF analýzou jsou téměř ve všech případech vyšší než obsahy zjištěné v lučavce pomocí (AAS). Nejvyšší hodnotu olova $83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na Moravě jsem zjistila na zemědělské půdě v obci Leština na Šumpersku, vzorek FB/45/A. Pro olovo je preventivní limit nastaven na $60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, vzorek tedy limit nespĺňuje. Maximální přípustná hodnota daná vyhláškou 13/1994 je pro olovo $140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a indikační limit je stanoven na $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hodnoty naměřené XRF splňují tyto limity. Nejnižší obsah olova $9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ byl zjištěn v obci Moravský Písek na Hodonínsku, FB/41/A. RECETOX stanovil nejvyšší obsah olova ve vzorcích z nivy řeky Moravy $37,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v obci Olšany na Šumpersku, vzorek FB/46/A. Nejnižší obsah olova $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ byl rozkladem v lučavce zjištěn v obci Rohatec na Hodonínsku, vzorek FB/12/A. Limity opět nejsou překročeny.

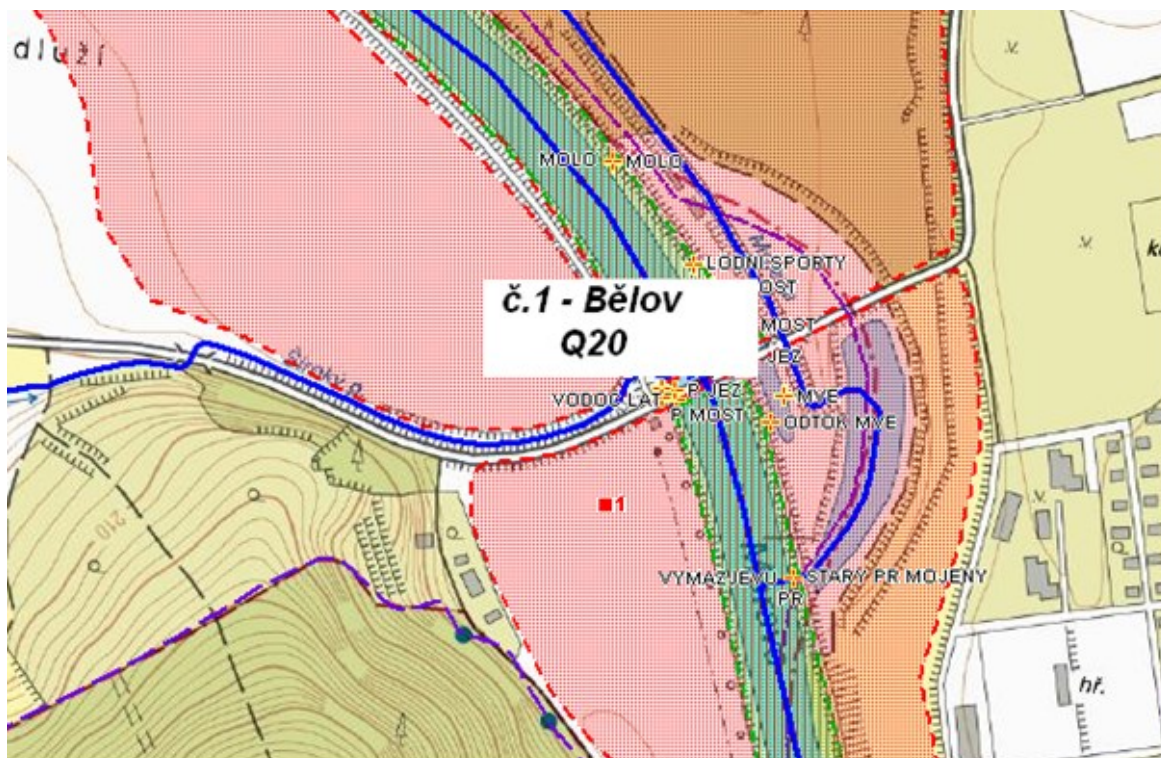
V nivě řeky Labe jsem zjistila nejvyšší obsah olova $97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v obci Kolín FP/18/A. Opět byl překročen jen preventivní limit. Nejnižší obsah olova jsem stanovila v obci Počeplice FP/39/A $16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. V tomto případě nebyl překročen ani jeden limit. RECETOX zjistil výluhem v lučavce nejvyšší obsah $55,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v obci Píšťany FP/14/A a nejnižší $7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v obci Tuhaň FP/20/B. Také zde nebyl překročen žádný limit.

6.3 Zóny rozlivu u měřených púd řeky Moravy

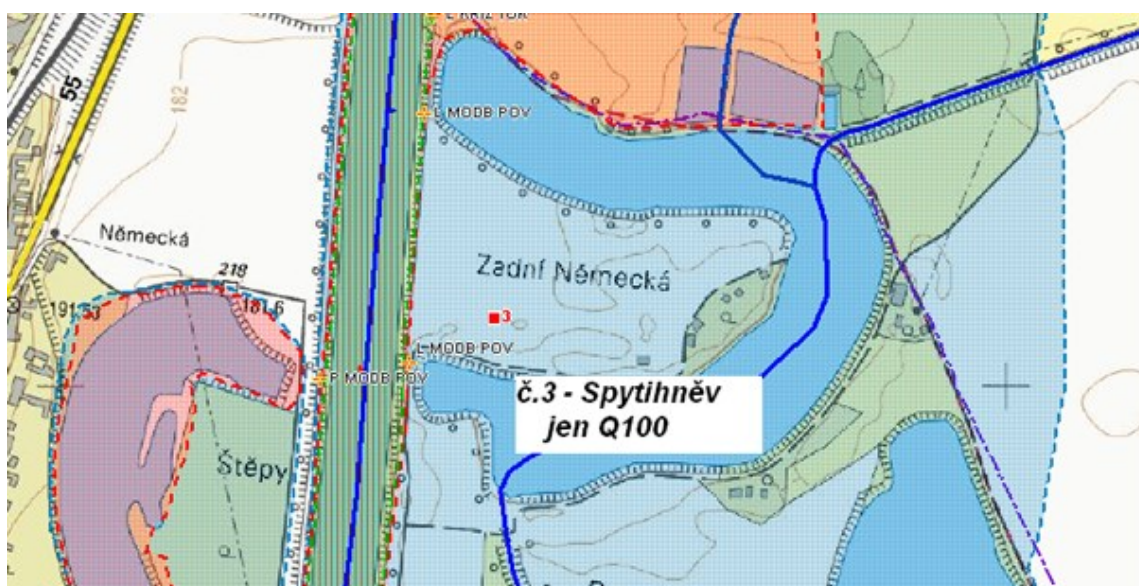
V rámci mé práce jsem zpracovala, jak jsou odběrové lokality ohroženy povodněmi a zda existuje souvislost s vyššími obsahy těžkých kovů. V povodí řeky Moravy bylo celkem 20 lokalit, ze kterých byly vzorky odebrány (pomineme-li A; B horizonty). Z těchto 20 míst jich leží 15 v území, které jsou zaplavovány již při Q5, to znamená 1x za pět let a jsou tedy nejčastěji zaplavovány a mohly by tedy být potenciálně ohroženy vyššími obsahy rizikových látek. Pouze 4 lokality leží v území, které je ohroženo dvacetiletou vodou, Q20. Tyto lokality tedy bývají zaplaveny 1x za 20 let, ale výška vodního sloupce při záplavách je již vyšší, na rozdíl od Q5. Pouze jedna lokalita leží v území, které je ohroženo stoletou vodou a to zemědělská půda u obce Spytihněv, okres Zlín. Při této povodni bývá výška vodního sloupce největší. Podíváme-li se na zóny rozlivu a obsahy těžkých kovů Cd, Ni, Pb (z databáze RECETOXu), tak nám vyplývá, že nejvyšší hodnoty Ni a Pb se vyskytují v území, které je ohroženo pětiletou vodou, tedy Q5. Pro olovo jsou nejvyšší hodnoty v obci Olšany na Šumpersku, pro nikl lokalita Moravský Písek na Hodonínsku (Obrázek 9). Kadmium vykazuje nejvyšší hodnoty u obce Bělov na Zlínsku (Obrázek 10), která je ohrožena Q20. Nedá se tedy jednoznačně tvrdit, že by četnost povodní nebo intenzita měla v těchto případech vliv na vyšší obsahy těžkých kovů. Jediná lokalita potenciálně ohrožená stoletou vodou, obec Spytihněv (Obrázek 11), vykazuje nízké obsahy jak niklu (27.8) olova (16) a kadmia (0.24). Je ovšem neprůkazné vyvozovat závěry z tak malého souboru dat.



Obrázek 9 Odběrová lokalita na zemědělské půdě v obci Moravský Písek na Hodonínsku, kde zelená přerušovaná čára značí hranici pětileté vody (© Povodí Moravy 2015)

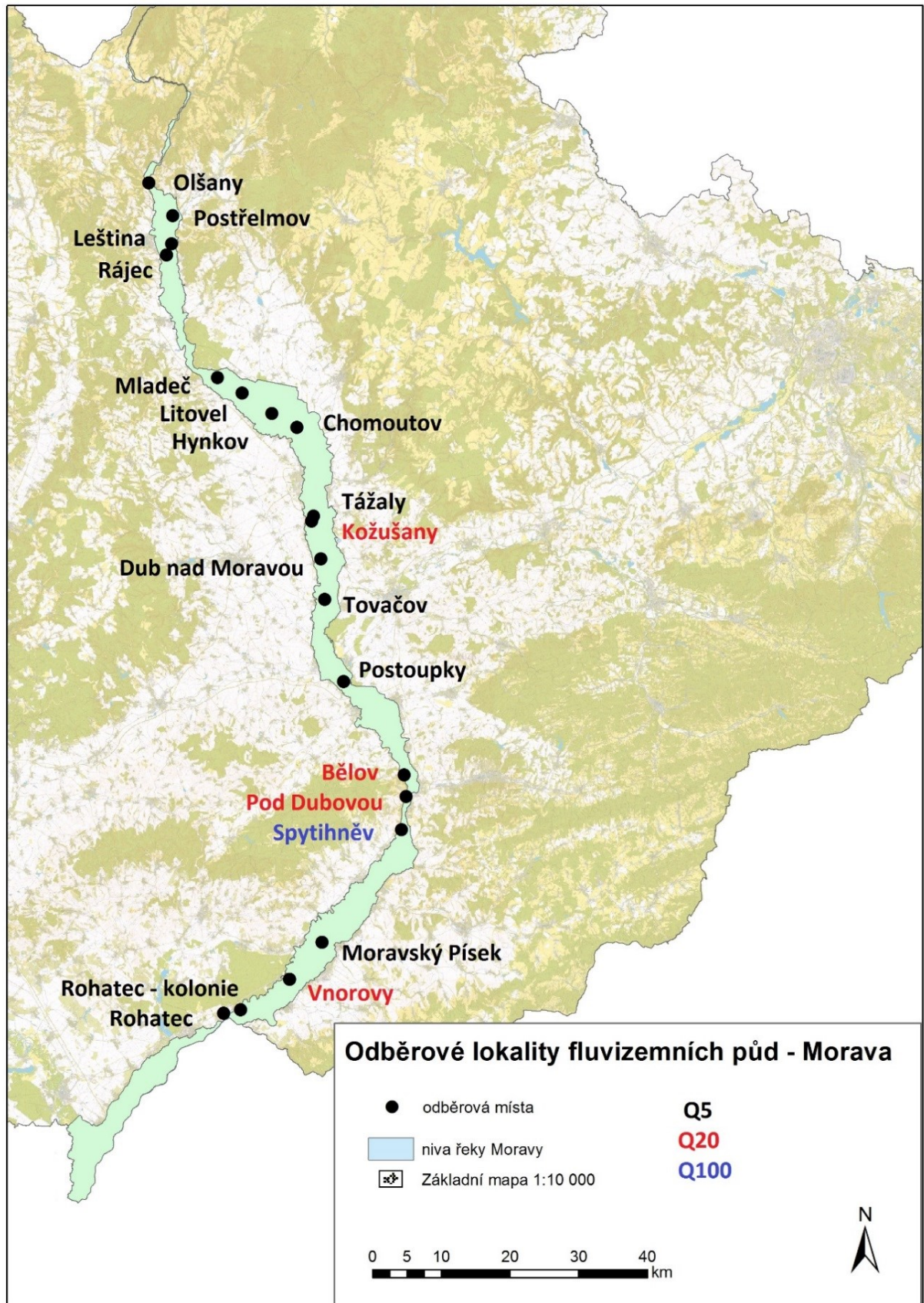


Obrázek 10 Odběrová lokalita na zemědělské půdě v obci Bělov na Zlínsku, kde červená přerušovaná čára značí hranici dvacetileté vody (© Povodí Moravy 2015)



Obrázek 11 Odběrová lokalita na zemědělské půdě u obce Spytihněv, kde modrá přerušovaná čára značí hranici stoleté vody (© Povodí Moravy 2015)

Všech 20 lokalit je znázorněno v mapě na Obrázku 12 i s jejich potenciálním povodňovým ohrožením.



Obrázek 12 Rozliv řeky Moravy při Q100 se zakreslením odběrových lokalit a stupněm ohrožení povodněmi (upraveno; podklad Povodí Moravy, zpracoval Ing. M. Bednář)

7 Diskuze

Metodou rentgenové fluorescenční analýzy bylo zjištěno prvkové zastoupení fluvizemních půd řeky Moravy a Labe. Obsahy Cd, Ni a Pb z totožných vzorků byly porovnány s metodou atomové absorpční spektrometrie a byl prokázán nesoulad výsledků.

Z celkového zastoupení prvků byl nejvíce ve fluvizemních půdách přítomen makrobiogenní draslík a vápník a mikrobiogenní železo. Všechny tři prvky jsou v optimálním množství nezbytné pro správný růst a vývoj rostlin. V České republice i v celém světě je připuštěn celkový obsah draslíku od 0,05 – 3,2 %, což je v souladu se zjištěným celkovým průměrným obsahem všech vzorků 2,3 %. Nejvíce draslíku bývá obsaženo v obdělávaných půdách mírného pásma. Madaras et al. (2002) zjišťovali obsahy draslíku v zemědělské oblasti a obsahy se pohybují od 0,04 – 3,3 %. Jednou z jejich odběrových lokalit byla také zemědělská půda u obce Tuhaň u Mělníka, z které jsem měla půdní vzorek k analýze také k dispozici. Výsledek je shodný 1,9 % obsahu draslíku.

Průměrný obsah vápníku je v odebraných vzorcích v nivě řeky Moravy 1,3 % a v nivě řeky Labe 1,4%. Vápník se běžně vyskytuje v rozmezí 0,15 – 6 %, střední obsah se odhaduje na 2 %. Obsah vápníku se tedy v našich zemědělských půdách pohybuje v dostatečném množství. Pro srovnání uvádím výsledek studie obsahu mikroživin v půdách Srbska, kde uvádějí obsah vápníku ve fluvizemích v rozmezí 2,1 % a draslíku 1,8 %, což je porovnatelné s Českou republikou (Javkoljevic et al. 2003).

U železa byl zjištěn průměrný celkový obsah v nivě řeky Moravy okolo 2,7 % a v nivě řeky Labe 2,3 %. Celkový obsah bývá v půdách vysoký a podle americké agentury životního prostředí je celosvětový běžný obsah železa 0,2 – 55 %, což odpovídá 20 – 55 000 mg·kg⁻¹. Obsah železa v půdě záleží na jejím typu a na přítomnosti ostatních zdrojů (U.S. Environmental Protection Agency 2003). Zjištěný obsah železa ve fluvizemních půdách Moravy a Labe odpovídá celosvětovým normám.

Vzorky fluvizemních půd obsahují také významné množství manganu, který má mimo jiné důležitou funkci při fotosyntetickém transportu elektronu (při fotolýze). Obsah manganu byl ve fluvizemních půdách stanoven pro řeku Moravu i Labe na 0,12 %, což odpovídá 1200 mg·kg⁻¹.

Richter (2007) uvádí celkový průměrný obsah manganu v půdě od 0,1 – 0,29 %. Sparks (1995) uvádí celkový obsah manganu v rozpětí od 20 – 10000 mg·kg⁻¹, což odpovídá 0,002 – 1 %. Adriano (2001) uvádí celkový obsah manganu mezi 450 – 4000 mg·kg⁻¹, tedy 0,045 – 0,4 %.

Průměrná hodnota rubidia pro fluvizemní půdy na Moravě vychází na 116 mg·kg⁻¹ a pro aluviální půdy z řeky Labe 115 mg·kg⁻¹. Rubidium bývá v aluviálních půdách průměrně zastoupeno v rozmezí 100 – 120 mg·kg⁻¹ (Kabata-Pendias 2001). Průměrný celkový obsah pro stroncium v nivě řeky Moravy je 140 mg·kg⁻¹. V nivě řeky Labe má stroncium průměrný celkový obsah činí 139 mg·kg⁻¹. Kabata-Pendias (2001) uvádí, že pozadřové hodnoty stroncia jsou pro půdy celosvětově v rozmezí 130 – 240 mg·kg⁻¹ a zmiňuje, že stroncium se nachází v životním prostředí ve velkém rozmezí koncentrací jako výsledek přírodní minerální degradace nebo jako důsledek antropogenní činnosti. Vliv na jeho přítomnost má také klima. Takeda (2011) uvádí obsah stroncia v andozemích a fluvizemích v rozsahu 60 – 233 mg·kg⁻¹.

V nivních půdách řeky Moravy se obsah zirkonia v měřených vzorcích pohyboval v rozmezí 125 – 501 mg·kg⁻¹, průměrný obsah tohoto prvku ve vzorcích z Moravy činil 327 mg·kg⁻¹. Vzorky nivy Labe vykazovaly hodnoty obsahu zirkonia v rozmezí 149 – 499 mg·kg⁻¹, průměrný celkový obsah 300 mg·kg⁻¹. Podle různých autorů se zirkonium v půdách vyskytuje 32 – 850 mg·kg⁻¹. Bowen (1979) udává hodnotu 400 mg·kg⁻¹. Pais & Jones (1983) uvádějí průměrnou hodnotu celkového obsahu zirkonia v půdě 250 mg·kg⁻¹.

O obsahu barya v půdách není mnoho dostupných informací v porovnání s ostatními těžkými kovy (Petrлік & Válek 2014). V různých půdách ČR se uvádějí koncentrace v rozmezí 214 – 7820 mg·kg⁻¹ (Trebichavský et al. 1998). Limit pro zemědělské půdy v ČR není pro baryum stanoven. Pro zeminy jsou sestaveny limity podle Metodického pokynu MŽP ČR pro baryum v mg·kg⁻¹ sušiny takto: A = 600, B = 900, C_{obytná zóna} = 1000, C_{rekreační zóna} = 2000, C_{průmyslová zóna} = 2 800. Nejvyšší hodnota byla naměřena v půdním vzorku FP/38/B v obci Račice 601 mg·kg⁻¹, které se nacházejí poblíž Litoměřic. V této oblasti je významný automobilový a strojírenský průmysl, který by se mohl podílet na vyšších koncentracích tohoto kovu.

Obsahy kadmia, které jsem zjišťovala XRF analýzou neodpovídají hodnotám naměřeným v lučavce královské. Minimální detekční hranice je v případě ED XRF spektrometru, který jsem pro měření použila v případě kadmia 1 ppm (Gustova Marina, ústní sdělení). RECETOX ve svých datech uvádí obsahy kadmia v rozsahu 0,09 – 1,07 ppm⁸. Z těchto údajů je tedy jasné, že přesnost výsledků je podhodnocena detekčními limity použitého zařízení.

Naměřené obsahy niklu ve všech 53 vzorcích zjištěných metodou XRF vykazují mnohem větší hodnoty než obsahy niklu stanovené v lučavce královské a atomovém absorpčním spektrometru. Pokud je u zkoumaných vzorků plocha pod píkem 100 ± 30 impulsů, tak přesnost koncentrace je asi 30% (Gustova Marina, ústní sdělení). Plocha pod píkem v takovém rozmezí se vyskytovala u většiny píků niklu. Čím menší je plocha pod píkem, tím menší je koncentrace prvku ve vzorku. XRF analýza je tedy spíše vhodná pro vyšší koncentrace ve vzorcích.

Obsahy olova ve všech fluvizemních vzorcích obou řek se neshodují s výsledky obsahů olova stanovenými v lučavce a AAS. Otruba (2011) zmiňuje, že překryv charakteristických spektrálních čar v XRF je vzácný, ale pro moje účely je zcela zásadní, jelikož dochází k překryvu As K α (0,1177 nm) a Pb L α (0,1175 nm). Pokud jsou ve vzorku obsaženy oba prvky arsen a olovo, tak dochází ke zkreslení výsledků překryvem těchto čar a je lepší použít pro stanovení těchto prvků jinou metodu. Vhodná alternativa je využití vlnově disperzního rentgenového spektrometru a v neposlední řadě standardizovanou metodu AAS ve výluhu v lučavce královské.

Další problém, který mohl znehodnotit výsledky je nastavená doba měření, která je potřebná pro dostatečně velkou statistiku v měřeném spektru. Doba měření byla nastavena na 900s. Pro opakování měření bych zvolila čas alespoň 1800s pro nabrání větší statistiky.

Rozdíl je také ve stanoveném obsahu prvků u obou metod. V případě XRF se jedná o celkový obsah a v případě lučavky královské o obsah pseudototální (také označovaný jako uzanční). V normě ČSN ISO 11074 je uvedeno, že celkovým obsahem se myslí celkové množství chemického prvku bez ohledu na jeho umístění v půdním materiálu. Norma dále

⁸ ppm = mg·kg⁻¹

uvádí, že pro stanovení celkového obsahu jsou zapotřebí instrumentální metody, jako XRF a nebo kombinace rozpouštědel. Od užívání rozpouštědel se ale pomalu upouští, kvůli potenciální nebezpečnosti.

Norma ČSN ISO 11074 definuje pseudototální obsah jako množství prvku stanovené s použitím silné kyseliny, anebo kombinace různých kyselin, jako extrakčního činidla. Při použití vybraných extrakčních činidel obvykle zůstává v matrici podíl nerozpustného prvku sledovaného prvku (v závislosti na prvku a na půdní matrici 70 – 90 %). Obsahy stanovené XRF metodou mohou být tedy o něco málo větší, než obsahy stanovené ve výluhu v lučavce královské.

Porovnávání těchto dvou obsahů je velice rozšířené, ovšem neexistuje zatím jednoznačná shoda, nakolik je správné tyto obsahy porovnávat. Někteří autoři tyto dva pojmy dokonce zaměňují. Porovnání obou obsahů je cílem mezinárodního výzkumu, ale stále chybí jednoznačný vztah pro přepočítání z jednoho obsahu na druhý (Taraškevičus et al. 2012).

Studii, které se zaměřily na porovnání metody XRF a AAS na poli pedologie v poslední době přibývá. Většina těchto výsledků je ale měřena přenosným XRF spektrometrem, který je technologicky velmi rozdílně realizován oproti sestavě, kterou jsem použila ve své práci. Jedná se o studie Radu & Diamond (2009), dále Mäkinen et al. (2005), kde uvádí, že při použití přenosného XRF spektrometru a FAAS metody vycházeli prakticky shodné výsledky pro arsen a měď, naopak výsledky u mědi se více lišily. Mäkinen a kolektiv zmiňují, že XRF je vhodná pro stanovení obsahů prvků v půdních vzorcích, ale využití laboratorních analýz s extrakčními činidly je nadále nezbytné.

Metoda ED XRF je tedy vhodnější pro analýzu vzorků, které mají koncentrace vyšší jak 1 %, což odpovídá $10\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zajímavé by bylo využít místo energiově disperzního rentgenového spektrometru spektrometr vlnově disperzní, který má dle Koplíka (2014) mez detekce od 10 do $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tedy od 0,0001 % obsahu prvku). ED XRF spektrometr s použitím radioizotopů není tedy příliš vhodná pro stanovení velmi nízkých koncentrací jak v půdních, tak i jiných biologických vzorcích. XRF analýza v tomto případě splnila časovou a finanční nenáročnost, ale pro stanovení nízkých koncentrací pro rizikové prvky jako jsou Cd, Ni, Pb v půdách je nevhodná.

Potřeba studia kontaminace půd vedla k tomu, že se začalo využívat více laboratorních metod pro stanovení rizikových látek v půdách. Lučavka královská extrahuje širokou škálu prvků a patří mezi univerzální a dnes také nejčastěji používaná extrakční resp. rozkladná činidla. Rentgenová fluorescenční analýza nepotřebuje převádět vzorky do roztoku a je vhodná pro rychlou kvalitativní analýzu, tedy prvkové zastoupení vzorků. Problémem zůstávají ovlivnění mezi prvky a použití kalibračních standardů. Výluh v lučavce královské s následnou analýzou pomocí AAS je standardizovaný normou ČSN P CEN/TS 16188 a prověřený řadou pracovišť.

XRF analýza je zajímavá metoda pro určení koncentrací prvků v půdách. Myslím si, že při dodržení zásad této analýzy (správná příprava vzorku, užití vhodných kalibračních standardů, správná doba měření, opakování měření) je pro analýzu půdních vzorků vhodná. Užitečná je zejména v případech, kdy nepotřebujeme znát obsahy prvků, ale jen rychlé stanovení prvkového zastoupení ve vzorku. Z mého pohledu je XRF analýza vhodná jako doprovodná metoda. Pro referenční účely potom standardizovaná metoda AAS ve výluhu v lučavce královské.

8 Souhrn

V 53 fluvizemních půdách (příloha 4) nivy řeky Moravy a Labe jsem stanovila obsahy draslíku, vápníku, železa, manganu, niklu rubidia, stroncia, zirkonia, olova, kadmia a barya metodou rentgenové fluorescenční analýzy.

Provedla jsem porovnání obsahů kadmia, niklu a olova se studií RECETOXu, u nichž jsem prokázala značný nesoulad výsledků.

Použití ED XRF spektrometru s použitím radioizotopů se neprokázalo vhodné pro stanovení nízkých koncentrací ve vzorcích.

XRF analýza je vhodná pro prvky s vyšším zastoupením ve studovaných vzorcích.

Vyslovená hypotéza byla potvrzena částečně. Nastíněná problematika pseudototálních a totálních rozkladů se jeví jako aktuální téma. Nicméně při měření na sestavě ED XRF použité v této práci vstupuje do nejistoty stanovení koncentrací i značný překryv charakteristických spektrálních čar (mezi prvky As a Pb) a nízká statistika měření. Přepokládala jsem menší rozdíly mezi naměřenými obsahy Cd, Ni, Pb.

XRF analýza může být použita pro rychlou analýzu přítomnosti prvku v půdních vzorcích, ale extrakce v lučavce královské je nadále pro analýzu nezbytná.

9 Reference

Adriano D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 867 p

Alloway B. J. 1990. Heavy Metals in Soils. London. Blackie and Son Ltd., p. 339.

Beckhoff B, Kanngießer B, Langhoff N, Wedell R, Wolff H. 2006. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer, 849 s. ISBN 3-540-28603-9.

Bičík I. 2009. Půda v České republice. Editor Hauptman I, Kukul Z, Pošmourný K. Praha. Consult. 255 s. ISBN 978-80-903482-4-0.

Bowen H. 1979. Environmental chemistry of the elements. Academic, London.

Čechmánková J, Skála J, Hladík J, Vácha R. 2015. Zátěž zemědělských půd a rostlin rizikovými látkami s vazbou na potravní řetězec. Živa, ročník 63, číslo 6, s. 134-135.

ČHMÚ 1997. Vyhodnocení povodňové situace v červenci 1997. Souhrnná zpráva projektu. [online]. [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://voda.chmi.cz/pov97/kap5.html>.

ČSN ISO 11074. 2007. Česká technická norma. Praha. České vysoké učení technické, Fakulta stavební, Katedra hydromeliorací a krajinného inženýrství.

ČSN P CEN/TS 1688. Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení prvků ve vyluzích lučavkou královskou a kyselinou dusičnou – Metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS). Praha.

Gustova Marina Vladimirovna. Ústní sdělení na základě konzultace, květen 2016.

Helán V. 2005. Rentgenová spektrometrie. Sborník přednášek z kurzu 2 (upravené a doplněné vydání), 2 THETA, Český Těšín.

Hilscherová K, Dušek L, Kubík V, Čupr P, Hofman J, Klánová J, Holoubek I. 2007: Redistribution of organic pollutants in river sediments and alluvial soils related to major floods. *Journal of Soils and Sediments*, v. 7, n. 3, s. 167-177. ISSN 1439-0108.

Hladný J. 2007. Fakta a mýty o povodních. In: Langhammer J, ed. *Povodně a změny v krajině*. Praha: Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta. s. 41-50. ISBN 978-80-86561-86-8.

Holoubek I, Kočan A, Holoubková I, Kohoutek J. 2001. *Perzistentní organické polutanty*. Brno: Pro Ministerstvo životního prostředí.

Chesworth W. 2008. *Encyklopedia of Soil Science*. The Netherlands. Springer. p. 901. ISBN:978-1-4020-3994-2.

Kabata-Pendias A. 2010. *Trace Elements in Soils and Plants*. Taylor & Francis Group, New York. ISBN 978-1-4200-9370-4.

Koplík R. 2014. *Metody atomové spektrometrie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Ústav analýzy potravin a výživy. [online]. [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/~koplíkr/6_FA_atomov%C3%A1_%20spektrometrie.pdf

Konečný M. 2012. Průzkum znečištění zemědělských půd rizikovými prvky v k.ú. Český Těšín, Dolní Žukov a Horní Žukov města Českého Těšína. [online]. *Hnojník*. [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://www.tesin.cz/wp-content/uploads/2012/04/Odborn%C3%A1-studie-ZEMPOLA-%C4%8CT-%C4%8D%C3%A1st-D%C5%BD-H%C5%BD-2012.pdf>

Madaras M, Koubová M, Kulhánek M, Kunzová E. 2012. *Zásoby draslíku v půdě, jejich charakter a metody stanovení*. Uplatněná certifikovaná metodika. VÚRV, Praha – Ruzyně. ISBN 978-80-7427-090-1

Mäkinen E, Korhonen M, Viskari L, Haapamäki S, Järvinen M, Lu L. 2005. Comparison of XRF and FAAS methods in analysing CCA contaminated soils. *Water, Air & Soil Pollution*. Springer. Vol. 171. Issue 1. pp 95-110.

MZE. 2012. Národní akční plán ke snížení používání pesticidů v ČR. [online]. Praha. [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/zemedelstvi/udrzitelne-pouzivani-pesticidu/narodni-akcni-plan-cr-nap/>

MŽP. 1996. Metodický pokyn MŽP. Věstník 3/1996

MŽP. 2001. Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech (2001). [online]. Praha. [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: http://www.mzp.cz/cz/stockholmska_umluva_polutanty

MŽP. 2016a. Návrh vyhlášky. [online]. [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: http://www.apic-ak.cz/data_ak/15/l/pr/ZemPuda.pdf

MŽP 2016b. Vyhodnocení připomínek k materiálu s názvem: Návrh vyhlášky o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. [online]. [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: <https://apps.odok.cz/veklep-detail?pid=KORN9W9GJ3R1>

Němeček J, Vácha R, Podlešáková, E. 2010. Hodnocení kontaminace půd v ČR. 1. vydání. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy. 148 s. ISBN 978-80-87361-16-0.

Němeček J, Muhlanselová M, Macků J, Vokoun J, Vavříček D, Novák P. 2001. Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. 2. vydání. Česká zemědělská univerzita. ISBN 978-80-213-2155-7.

Novák P, Zlatušková S, Šefrna L. 1997. Změny půdního krytu v důsledku povodní. In: Sborník přednášek Povodně a krajina 97, ICID-CIID. Brno. Listopad 1997, 7/54.

Otruba V. 2011. Analytická RTG spektrometrie. Masarykova univerzita. [online]. Brno. [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2014/C7031/um/14_AS_RTG.pdf

Pais I, Jones JB. 1983. The handbook of trace elements. St Lucie Press, Boca Raton.

Petrлік J, Válek P. 2014. Baryum. [online]. [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://arnika.org/baryum>

Petríková V, Ustjak S, Roth J. 1995. Těžké kovy v půdách a zemědělských plodinách v pěti různě imisně zatížených lokalitách ČR. Rostlinná výroba, číslo 41, s. 17-23.

Richter R. 2004. Těžké kovy v půdě. [online]. Brno. [cit. 2016-03-31]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/pudatk.htm

Rotter P, Šrámek V, Vácha R. 2013. Rizikové prvky v lesních půdách. Zprávy lesnického výzkumu, svazek 58, číslo 1, s. 17-27.

Sáňka M, Hofman J, Vácha R, Čupr P, Čechmánková J, Sáňka O, Mikeš O, Skála J, Horváthová V, Šindelářová L, Vašíčková J, Nečasová A. 2014. Metodické postupy k omezení vstupu rizikových látek do rostlinné produkce v oblastech postižených periodickými povodněmi. Certifikovaná metodika. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX). s. 52.

Sparks D. 1995. Environmental Soil Chemistry. San Diego, Academic Press, 352 p.

Javkoljevic M, Kostic, N, Antic-Mladenovic S. 2003. The availability of base elements (Ca, Mg, Na, K) in some important soil types in Serbia. [online]. [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0352-4906/2003/0352-49060304011J.pdf>

Radu T, Diamond D. 2009. Comparision of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. Journal of Hazardous Materials. Elsevier.Vol. 171. p. 1168 – 1171.

Schneiderka P. 2012. Atomová absorpční spektrofotometrie. Lékařská fakulta, Univerzita Palackého Olomouci. [online]. [cit. 2016-04-01]. Dostupné z: http://pfyziolifup.upol.cz/castwiki2/wp-content/uploads/2013/07/Atom_abs.pdf

Šarapatka B, Bedrna Z, Dlapa P. 2002. Kvalita a degradace půdy. 1. vydání. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. 246 s. ISBN 80-244-0584-9.

Šarapatka B. 2013. Vybrané kapitoly z pedologie a ochrany půdy. 1. vydání. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. 91 s. ISBN 978-80-244-3476-6.

Šefrna L. 2007. Vznik a vývoj nivy z pedogeografického hlediska. In: Langhammer J, ed. Povodně a změny v krajině. Praha: Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta. s. 209-216. ISBN 978-80-86561-86-8.

Takeda A, Yamasaki S, Tsukda H, Takaku Y, Hisamatshu S, Tsuchiya N. 2011. Determination of total contents of bromine, iodine and several trace elements in soil by polarizing energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Soil Science and Plant Nutrition*. 57:1. 19-28. [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00380768.2010.548313>

Taraškevičius R, Zinkute R, Stakeniene R, Radavičius M. 2012. Case Study of the Relationship between Aqua Regia and Real Total Contents of Harmful Trace Elements in Some European Soils. *Journal of Chemistry*. p. 15.

Tölgyessy J, Dejmková E, Havránek E. 1990. Radionuclide X-Ray Fluorescence Analysis with Environmental Applications. Amsterdam: Elsevier. 15, 254 s. *Comprehensive Analytical Chem*; Vol 26. ISBN 0-444-98837-8.

Trebichavský J, Havrdová D. 1998. Škodliviny I. Toxické kovy. Kutná Hora, NSO.

U.S. Environmental Protection Agency. 2003. Ecological Soil Screening Level for Iron. [online]. [cit. 2016-05-12]. Dostupné z: https://rais.ornl.gov/documents/eco-ssl_iron.pdf

Vach M, Javůrek M. 2010. Předpoklady pro netradiční technologie zakládání porostů polních plodin. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby. 32 s. ISBN 978-80-7427-050-5.

Vácha R, editor. 2007. Soubor map zátěže zemědělských půd potenciálně rizikovými prvky; Soubor map zátěže zemědělských půd perzistentními organickými polutanty: (1:200 000). 1. vydání. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy. 15, [1] s. I SBN 978-80-239-9942-6.

Vácha R, Němeček J, Podlešáková E. 2002. Geochemical and anthropogenic soil loads by potentially risky elements. *Rostlinná výroba*, 48, (10): 441–447.

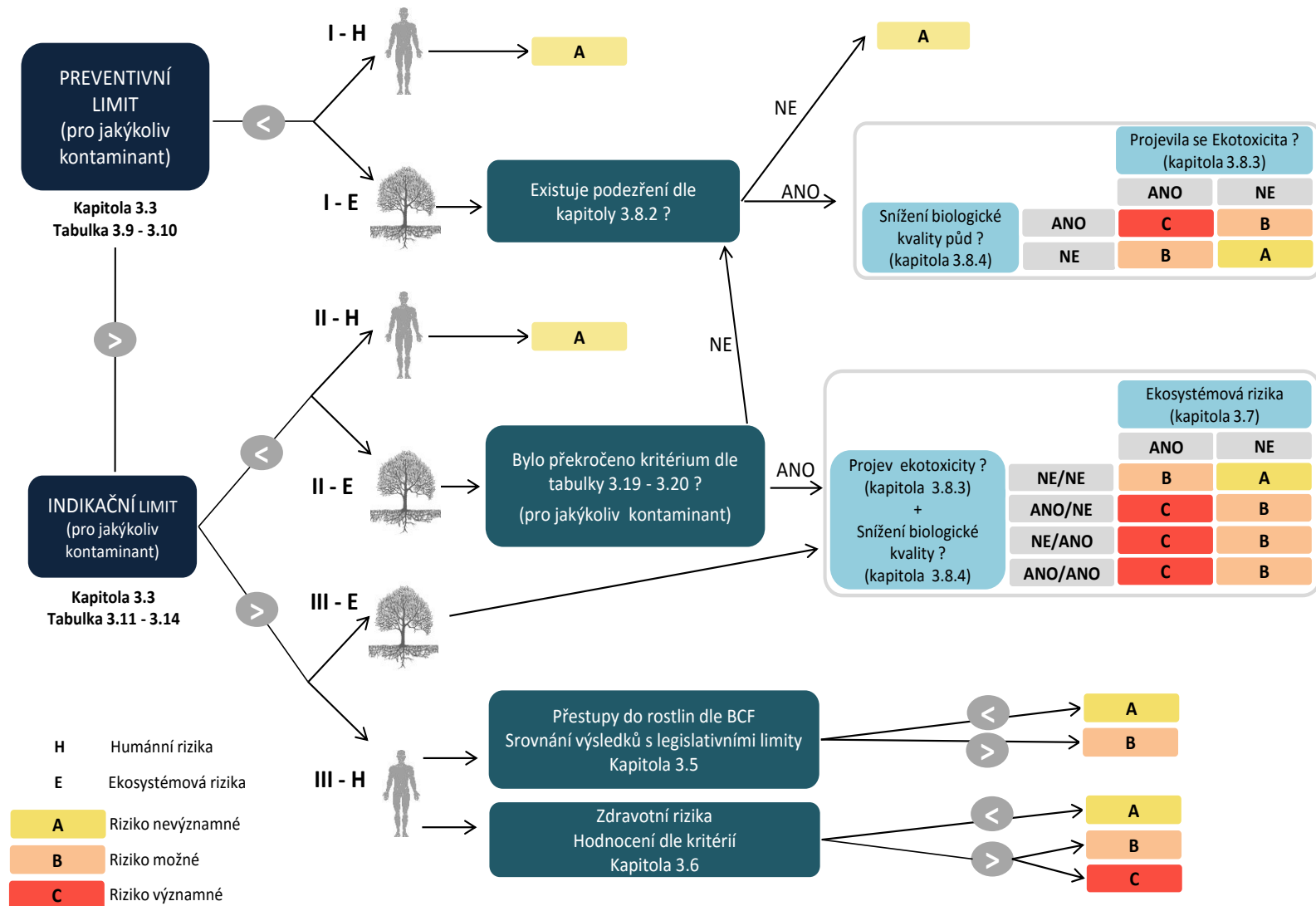
Vácha R, Poláček O, Horváthová V. 2003. State of contamination of agricultural soils after floods in August 2002. *Plant soil environ*, 49, (7): 307–313.

Vácha R, Vysloužilová M, Horváthová J, Čechmánková J. 2006. Risks following from husbandary on agricultural soils in loaded areas of the Czech Republic. *Soil & Water Res.*, 1: 108–116.

Vácha R, Sánka M. 2009. Podklady pro kvalitativní ochranu půdy a vypracování návrhu vyhlášky o stanovení preventivních a indikačních hodnot rizikových látek v půdě. Praha. s. 3-4.

Vyhláška ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. ze dne 29. prosince 1993, kterou se provádějí některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu

Příloha 1 Rozhodovací schéma – kroky pro hodnocení rizika kontaminace fluvizemních půd



Příloha 2 Seznam vzorků s jejich označením a místem původu

Řeka Morava

1. FB/02/A Bělov
2. FB/03/A Pod Dubovou
3. FB/04/A Spytihněv
4. FB/10/A Vnorovy
5. FB/10/B Vnorovy
6. FB/11/A Rohatec (kolonie)
7. FB/11/B Rohatec (kolonie)
8. FB/12/A Rohatec
9. FB/12/B Rohatec
10. FB/28/A Postoupky
11. FB/28/B Postoupky
12. FB/33/A Chomoutov
13. FB/33/B Chomoutov
14. FB/34/A Hynkov
15. FB/35/A Tážaly
16. FB/35/B Tážaly
17. FB/36/A Kožušany
18. FB/39/A Tovačov
19. FB/39/B Tovačov
20. FB/40/A Dub nad Moravou
21. FB/40/B Dub nad Moravou
22. FB/41/A Moravský písek
23. FB/41/B Moravský písek
24. FB/42/A Litovel
25. FB/42/B Litovel
26. FB/43/A Mladeč
27. FB/44/A Rájec
28. FB/44/B Rájec
29. FB/45/A Leština
30. FB/46/A Olšany
31. FB/47/A Postřelmov

Řeka Labe

32. FP/01/A České Kopisty
33. FP/04/A Černá u Bohdanče
34. FP/11/A Kojice
35. FP/12/A Řečany n. Labem
36. FP/12/B Řečany n. Labem
37. FP/13/A Borek
38. FP/14/A Píšťany
39. FP/14/B Píšťany
40. FP/18/A Kolín
41. FP/18/B Kolín
42. FP/19/A Přerov n. Labe
43. FP/20/A Tuhaň
44. FP/20/B Tuhaň
45. FP/27/A Chvalovice
46. FP/36/B Boletice
47. FP/37/A Žernoseky
48. FP/38/A Račice
49. FP/38/B Račice
50. FP/39/A Počeplice
51. FP/48/A Opatovice
52. FP/49/A Mělník
53. FP/50/A Dvůr Králové n. Labem

Vysvětlivky: FB – řeka Morava

FP – řeka Labe

A – humusový horizont

B – podpovrchový horizont

Příloha 3 Fotodokumentace z laboratoře

Experimentální část diplomové práce jsem v rámci tříměsíční studijně pracovní stáže vykonala ve Spojeném ústavu jaderných výzkumů (SÚJV), Dubna, Rusko v rozmezí červenec – září 2015



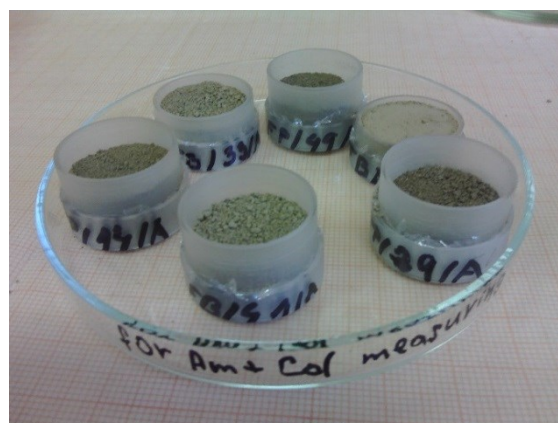
Půdní vzorky připravené k úpravě na analýzu.



Pro rozemletí byla použita třecí miska s tloučkem.



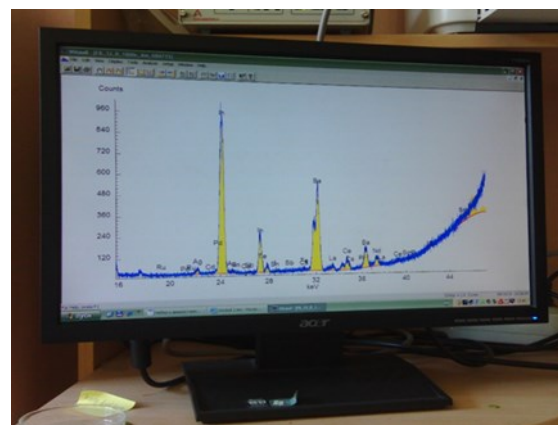
Vzorkovnice s Mylarovou folií.



Připravené půdní vzorky na analýzu.

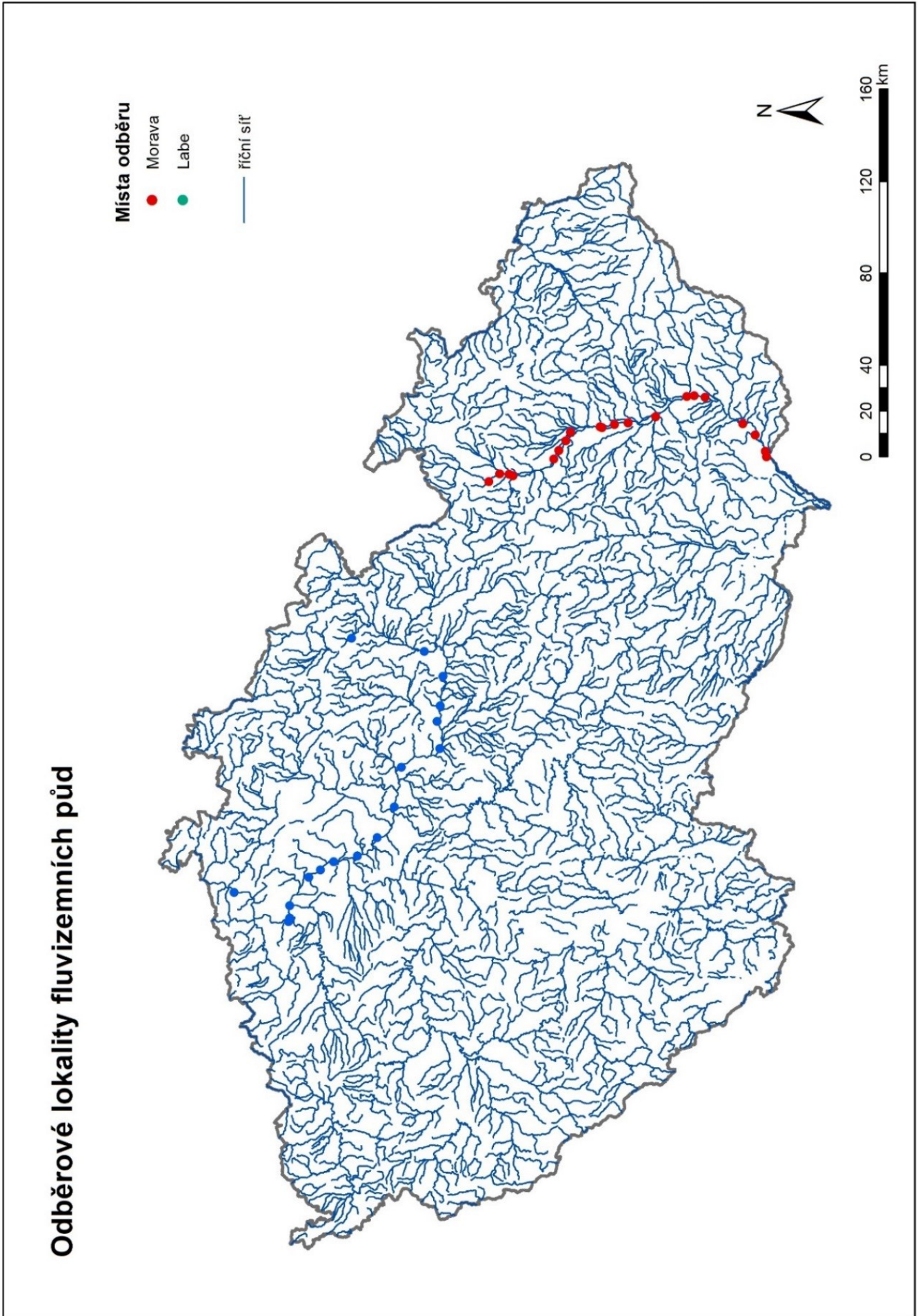


ED XRF spektrometr s vyhodnocovací elektronikou.

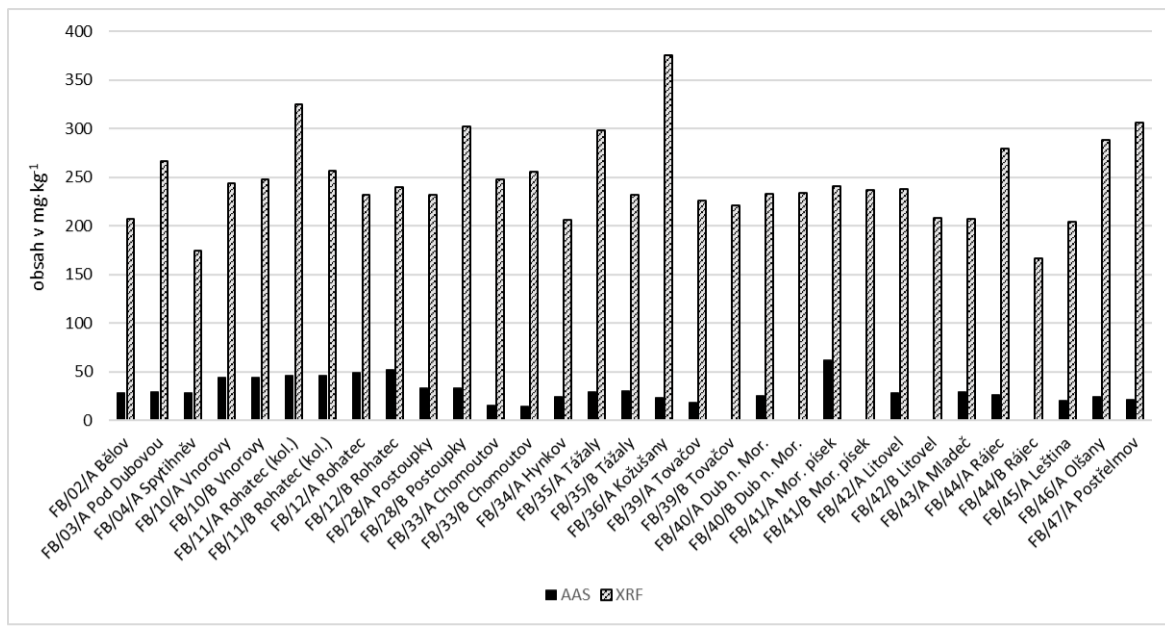


Naměřené spektrum jednoho z půdních vzorků v programu WinAxil.

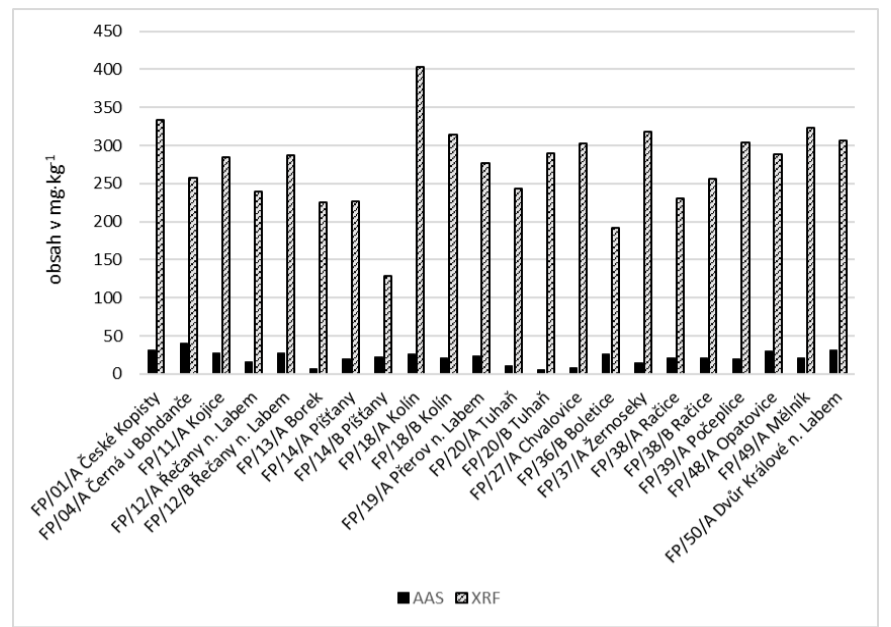
Příloha 4 Mapa odběrových lokalit fluvizemních půd



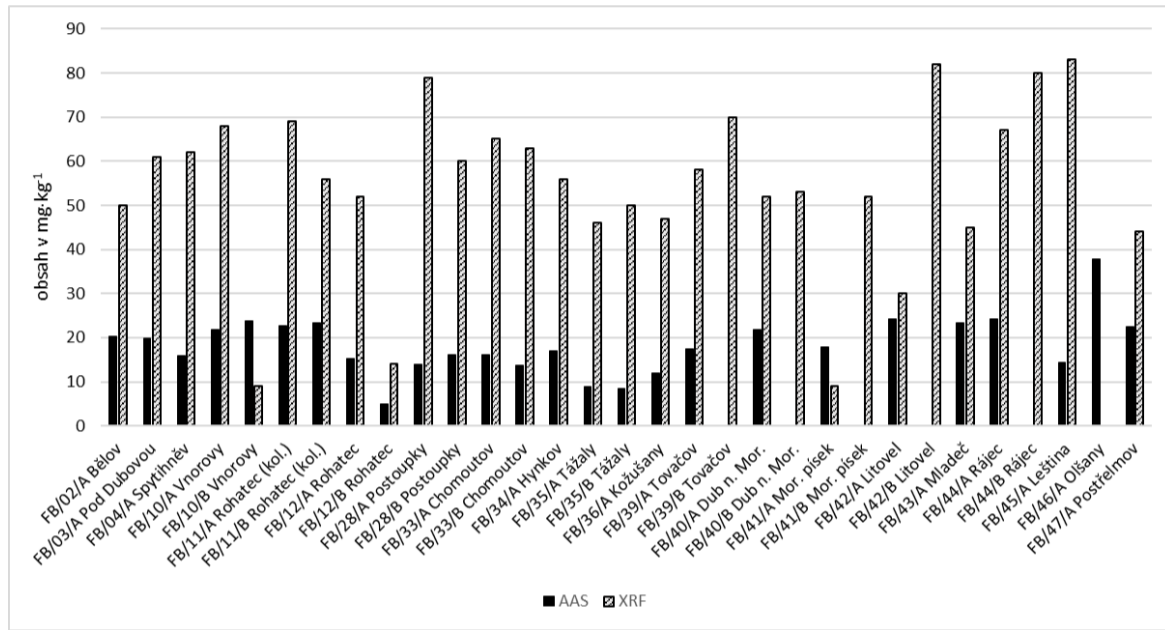
Graf 1 Obsah Ni ve fluvizemních půdách řeky Moravy



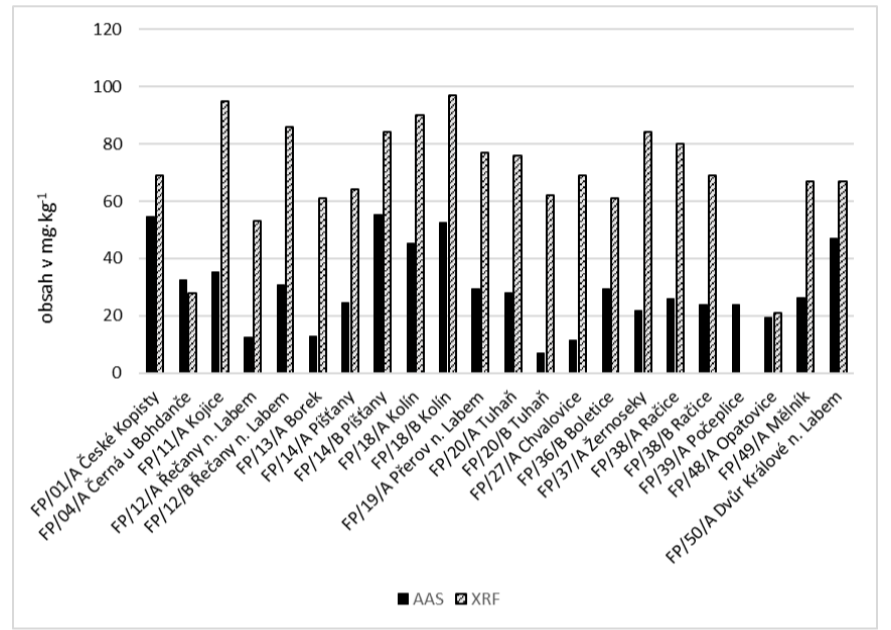
Graf 2 Obsah Ni ve fluvizemních půdách řeky Labe



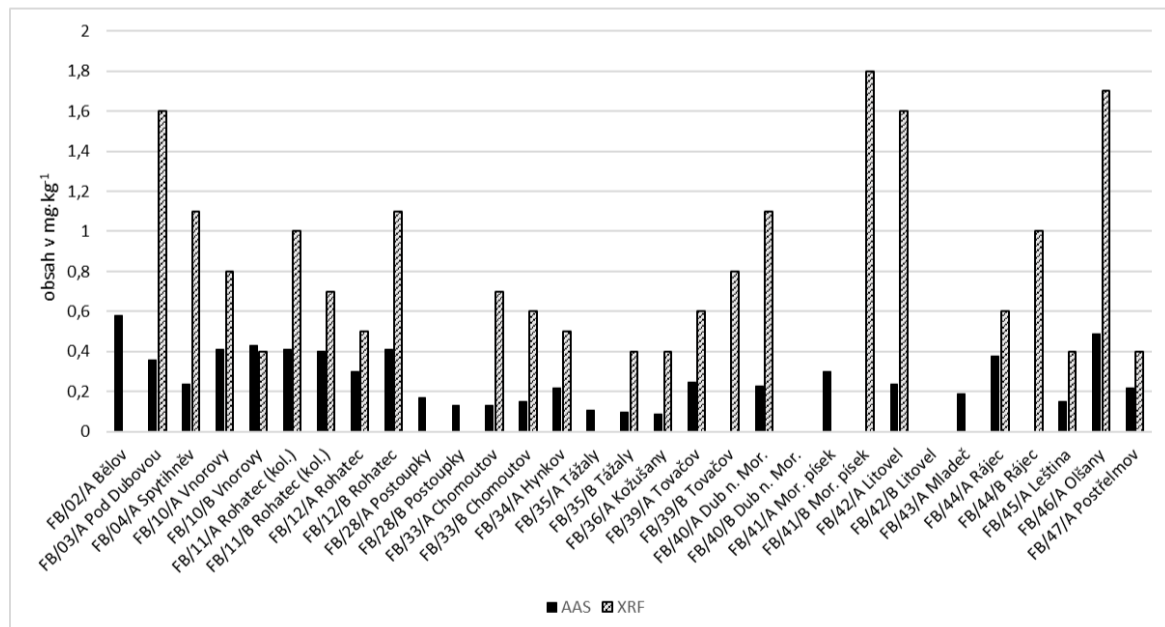
Graf 3 Obsah Pb ve fluvizemních půdách řeky Moravy



Graf 4 Obsah Pb ve fluvizemních půdách řeky Labe



Graf 5 Obsah Cd ve fluvizemních půdách řeky Moravy



Graf 6 Obsah Cd ve fluvizemních půdách řeky Labe

