

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

MOBILITA KOVŮ A POLOKOVŮ V KONTAMINOVANÝCH PŮDÁCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: ING. ZUZANA MICHÁLKOVÁ, PH.D.

Bakalant: DENISA ŠKARYDOVÁ

2019

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Denisa Škarydová

Vodní hospodářství

Název práce

Mobilita kovů a polokovů v kontaminovaných půdách

Název anglicky

Mobility of metals and metalloids in contaminated soils

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní aspekty ovlivňující mobilitu kovů a polokovů v kontaminovaných půdách. Pozornost bude věnována též vlastnostem hlavních kovových půdních kontaminantů, jejich zdrojům, působení na živé organismy a chování v půdním prostředí. Budou též shrnuty experimentální metody využívané pro hodnocení mobility kovových kontaminantů.

V experimentální části práce bude provedena charakterizace vzorků půdy z aluvia řeky Litavky s ohledem na pH, celkový obsah (rozklad lučavkou královskou) a frakcionaci kovů (metoda jednoduché a sekvenční extrakce).

Metodika

- Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
- Půdní vzorky ze 3 odběrových míst a 4 hloubkových profilů z aluvia řeky Litavky (Trhové Dušníky) budou charakterizovány s ohledem na pH (aktivní a výměnné pH), pseudototální obsah kovů (rozklad lučavkou královskou) a frakcionaci kovů (BCR sekvenční extrakce a 0.01 M CaCl₂ extrakce).
- Výsledná data jsou zpracována a vyhodnocena s důrazem na kontaminující kovy v lokalitě. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

Doporučený rozsah práce

cca 30- 40 stran dle potřeby

Klíčová slova

frakcionace, olovo, kadmium, zinek, arzen

Doporučené zdroje informací

- ADRIANO, D C. *Trace elements in terrestrial environments : biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. New York: Springer, 2001. ISBN 0-387-98678-2.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 451-467.
- Reeder, R.J., Schoonen, M.A.A., Lanzirotti, A., 2006. Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 64, 59-113.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P., Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure and Applied Chemistry* 72, 1453-1470.

Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 24. 3. 2019

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 24. 3. 2019

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 03. 04. 2019

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením Ing. Zuzany Michákové, Ph.D., a že jsem uvedla všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala. Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Praze dne 25. dubna 2019

.....

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí práce, paní Ing. Zuzaně Michálkové, Ph.D. za odborný dohled, trpělivost a čas který mi věnovala. Ráda bych také poděkovala rodině a přátelům za podporu po celou dobu studia a zejména při psaní této práce, jmenovitě Kryštofovi Sýkorovi za pomoc s česko-anglickým překladem.

Abstrakt

Práce se zabývá působením olova, kadmia, zinku a arsenu na životní prostředí a na jejich mobilitu v různých složkách biosféry. Antropogenními zdroji kontaminace životního prostředí jsou hnojiva nebo agrochemikálie, spalování a těžký průmysl. Všechny tyto (polo)kovy jsou ve větší míře toxické i pro člověka. Olovo silně ovlivňuje nervový systém, kadmium napadá enzymatické systémy buněk a poškozuje kosti a vnitřní orgány, zinek je v organismech odpovědný za správný růst a vývoj a jakékoli odchýlení od ideálního množství v těle působí závažné problémy. Poslední arsen způsobuje silné otravy, poškození vnitřních orgánů a v některých případech i smrt.

V praktické části práce bylo dokázáno, že všechny tyto kontaminanty byly ve zvýšených koncentracích nalezeny v nivě řeky Litavky na Příbramsku u obce Trhové Dušníky. Na každém ze tří odběrných míst, které byly v rámci této práce zpracovávány, byly provedeny odběry pro čtyři půdní horizonty A-D. Ty byly po vysušení podrobeny určení aktivnímu i výměnnému pH, pseudototálnímu rozkladu za použití lučavky královské, jednoduché CaCl_2 extrakci a čtyřstupňové sekvenční extrakci BCR. Olovo a arsen byly v pseudototálních koncentracích oproti limitním hodnotám zvýšeny 10x, zinek 50x a kadmium dokonce 100-200x. Nicméně výsledky sekvenční extrakce ukázaly, že vysoce toxický arsen je v půdě přítomen pouze v pro rostlinám hůře dostupných frakcích. Naopak největší nebezpečí mobility představuje zinek, který nejvyšších hodnot dosahuje právě ve výměnné frakci sekvenční extrakce, která je přítomná v organické i anorganické části půdy, a je uvolnitelná působením kationtů v půdním roztoku.

Aktivní hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 5,5-6,3, výměnné pak 4,6-5,4.

Klíčová slova: frakcionace, olovo, kadmium, zinek, arsen

Abstract

The thesis deals with the effects of lead, cadmium, zinc and arsenic on natural environment and their mobility in various parts of biosphere. Anthropogenic sources of environmental contamination are fertilizers or agrochemicals, combustion and heavy industry. All these metal(loid)s are toxic to human health in larger amounts. Lead strongly affects the nervous system, cadmium attacks enzymatic cells and damages bones and internal organs, zinc is vital for proper growth and development and any deviation from zinc's ideal amount will cause serious problems to one's body. Finally, arsenic acts as a poison, causing damage to internal organs and in some cases even death.

The practical part of the thesis proves, that all these contaminants were found in elevated amounts in the Příbram region within the floodplain of Litavka river near the Trhové Dušníky municipality. At each of the three sampled areas, analyzed as part of this thesis, sample acquisitions were conducted for four soil horizons (A-D). After drying, samples were tested for active and exchangeable pH and subjected to the pseudototal digestion using *aqua regia*, simple extraction with CaCl_2 and a BCR sequential extraction. Levels of lead and arsenic increased in pseudototal concentrations over the limit values by a factor of 10, 50 for zinc and even 100-200 in the case of cadmium. Nevertheless, results of the sequential extraction showed, the highly toxic arsenic is present in the soil only within the less phytoavailable fractions. The highest risk of mobility poses zinc, which reaches its highest levels precisely in the exchangeable fraction of the sequential extraction, that is present in both organic and inorganic parts of the soil and is releasable by the effects of cations in the soil solution. Values of active pH were measured in range of 5.5 – 6.3 and exchangeable in range of 4.6 – 5.4.

Key words: fractionation, lead, cadmium, zinc, arsenic

Obsah

1. Úvod	1
2. Cíle práce	3
3. Literární rešerše.....	4
3.1 Zdroje kovů v půdách	4
3.2 Mobilita kovů v půdách.....	7
3.3 Hlavní půdní kontaminanty	9
3.4 Frakcionace.....	16
3.4.1 Metody analýz frakcionace.....	16
4. Experimentální část	18
4.1 Charakteristika území.....	18
4.2 Metodika	20
4.3 Výsledky.....	22
4.4. Diskuze	26
5. Závěr	29
Seznam zdrojů.....	31

Seznam zkratek

ATSDR The Agency for Toxic Substances and Disease Registry,

BSK₅ biologická spotřeba kyslíku pětidenní,

CENIA CENIA, česká informační agentura životního prostředí,

CHSK_{Cr} chemická spotřeba kyslíku dichromanem draselným,

ČR Česká republika,

MZe Ministerstvo zemědělství,

MŽP Ministerstvo životního prostředí,

N-NH₄⁺ amoniakální dusík,

N-NO₃⁻ dusičnanový dusík,

P_{celk.} celkový fosfor,

POP persistentní organické polutanty,

PSP periodická soustava prvků

1. Úvod

Znečištění životního prostředí je celosvětově stále aktuální téma. Mluví se zejména o znečištění atmosféry spalováním fosilních paliv nebo zanášení agrochemikálií do povrchových a následně i podpovrchových vod. Ale možná nejproblémovější prostor je půda.

Půda vzniká stovky i tisíce let v závislosti na konkrétním půdním typu, a ukládá do sebe všechno, s čím v tomto časovém rozmezí přijde do kontaktu. Současný stav půdy je výsledkem procesů probíhajících od poslední doby ledové (tj. cca 10 tis. let) (Sáňka et al., 2004).

Půda je převážně složena z deseti základních prvků: kyslík (O), křemík (Si), hliník (Al), železo (Fe), vápník (Ca), sodík (Na), draslík (K), hořčík (Mg), fosfor (P) a titan (Ti). Zbylé prvky periodické soustavy prvků (dále jen PSP), asi 1% z celkového objemu zemské kůry, se označují za stopové (Alloway, 2013). Z toho vyplývá, že většina kovů PSP patří mezi stopové prvky.

Pouze malé procento kovů se v přírodě nachází v ryzí čistotě, většina se vyskytuje v rudách a musí se rafinovat (vyčistit) (Luhr et al., 2015). Aby se čistý kov z rudy dostal, nejprve se musí oddělit od nečistot a hlušiny a pak se taví nebo chemicky rozpouští v roztoku kyanidu draselného a filtruje (Hawkes et al., 1996). Zbylý materiál bývá uložen na haldy. A právě ty jsou zdrojem kontaminace řeky Litavky a její nivy kovy.

Kovy mají různé vlastnosti. Některé jsou pro živý organismus toxické, některé jsou pro organismus nepostradatelné a toxické pouze ve zvýšených koncentracích. Takovým se říká esenciální (Loučka, 2014). Někdy se u toxicity kovů nepříliš správně používá i pojem těžké kovy. Mezi těžké kovy (např. olovo (Pb), rtuť (Hg) nebo kadmium (Cd)) se ale řadí pouze ty, jejichž objemová hmotnost je vyšší než 5 g/cm^3 (Loučka, 2014).

Toxicitu, působení v přírodě i organismu a mobilitu kovů silně ovlivňuje chemická forma daného prvku (speciace či frakcionace). Frakcí jednoho prvku může být ve vzorku několik. Určit je na základě jejich fyzikálních i chemických vlastností je úkolem analýzy frakcionace. Frakcionace je tedy postup třídění specií do skupin podle jejich vlastností. Speciační analýzy se zaměřují na konkrétní specie daných prvků. Se

sledováním specií se váže spousta problémů, nejzákladnější z nich je fakt, že některé specie jsou velmi labilní a můžou přecházet do jiných forem i v průběhu samotné analýzy, což znehodnocuje přesnost výsledku. Při speciálních analýzách se tedy musí uvažovat a zohledňovat tato nestálost (Templeton et al., 2000), což vnáší další chybu.

2. Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní aspekty ovlivňující mobilitu kovů a polokovů v kontaminovaných půdách. Pozornost bude věnována též vlastnostem hlavních kovových půdních kontaminantů, jejich zdrojům, působení na živé organismy a chování v půdním prostředí. Budou též shrnuty experimentální metody využívané pro hodnocení mobility kovových kontaminantů.

V experimentální části práce bude provedena charakterizace vzorků půdy z aluvia řeky Litavky s ohledem na pH, celkový obsah (rozklad lučavkou královskou) a frakcionaci kovů (metoda jednoduché a sekvenční extrakce).

3. Literární rešerše

3.1 Zdroje kovů v půdách

Kovy jsou v půdách obsaženy zcela běžně, ať už v ryzí (elementární) formě, ve formě sloučenin, nebo navázané na pevné částice půdy (minerální i organické) (Alloway, 2013). Sloučeniny mohou mít podobu jednoduché organické sloučeniny, iontů, komplexních sloučenin nebo komplexních iontů, nebo organokovových sloučenin (Alloway, 2013; Loučka, 2014). Jejich zastoupení a množství záleží na složení matečné horniny, ze které půda vznikla, ale také na stáří půdy – čím je půda starší, tím je vliv matečné horniny na složení půdy nižší (Adriano, 2001) a více se podílejí ostatní vlivy jako vegetace, činnost vody apod.

O znečištění kovy se bavíme pouze v případě, že je zdrojem kovů lidská (antropogenní) činnost. Nežádoucí kovy v životním prostředí se označují jako prioritní polutanty (Loučka, 2014), v kontextu s půdou pak raději kontaminanty (Alloway, 2013). Polutanty jsou obecně škodlivé látky s nežádoucím vlivem na jakoukoli složku životního prostředí. Seznam prioritních polutantů vydala americká agentura na ochranu životního prostředí US EPA – United States Environmental Protection Agency. Kromě kovů do nich patří i azbest, kyanidy, pesticidy a produkty jejich rozkladu, fenoly a kresoly a další (Loučka, 2014).

K znečištění kovy nedochází jen místně, ale může dojít i k přenosu znečištění atmosférickými vlivy, tekoucí vodou, hnojením, agrochemikáliemi, kaly z čistíren odpadních vod apod. Tím dochází k plošnému znečištění vnější kontaminací (Alloway, 2013). K vnější kontaminaci dochází, pokud je v rovnici více než jeden akumulační prostor. Hlavními akumulačními prostory kovů jsou atmosféra, hydrosféra, pedosféra a biosféra. Tyto prostory spolu velmi úzce souvisí a můžeme mezi nimi najít vzájemné vztahy. Výstup z jednoho akumulačního prostoru znamená vstup do dalšího. Výměny mezi různými prostory biosféry označujeme za biochemické cykly prvků (Adriano, 2001).

Vnější kontaminaci můžeme do určité míry ovlivnit vlastní činností. Například znečištění olovem atmosférickými jevy v posledních několika letech výrazně pokleslo v závislosti na regulaci olovnatého benzínu v severní Americe, Japonsku a západní Evropě. Nicméně hromadění olova i dalších kovů v biosféře bude i nadále pokračovat kvůli neřízenému znečišťování ze strany rozvojových států (Adriano, 2001).

Podobně tak můžeme kontrolovat i kontaminaci pocházející z kalů. V České republice (dále jen ČR) se podle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech musí kaly z čistíren analyzovat a při překročení limitů kovů se tento materiál považuje za odpad a umístí se na skládku. Konkrétně § 33 odst. 4 písm. h) zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech říká: „*Použití kalů je zakázáno... jestliže z půdních rozborů vyplyne, že obsah vybraných rizikových látek v průměrném vzorku překračuje jednu z hodnot stanovených v prováděcím právním předpisu.*“ Prováděcím právním předpisem se myslí vyhláška 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě ze dne 19. prosince 2016. Ta uvádí mezní hodnoty koncentrací jako jsou rizikové látky v kalech, jak je uvedeno na Obr. 1, a také jmenuje normy, podle kterých se tyto hodnoty určují.

Riziková látka	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)
As - arzén	30
Cd - kadmium	5
Cr - chrom	200
Cu - měď	500
Hg - rtuť	4
Ni - nikl	100
Pb - olovo	200
Zn - zinek	2500
AOX	500
PCB (suma 7 kongenerů - 28+52+101+118+138+153+180)	0,6
PAU (suma antracenu, benzo(a) antracenu, benzo(b) fluoranthenu, benzo(k) fluoranthenu, benzo(a) pyrenu, benzo(ghi) perylenu, fenantrenu, fluoranthenu, chrysenu, indeno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu)	10

Obr. 1: Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů), (vyhláška 437/2016 Sb.).

Ukazuje se tedy, že lidská činnost významně ovlivňuje biochemické cykly v přírodě na globální úrovni (Adriano, 2001).

Antropogenní znečištění kovy má přímý vliv na vegetaci a nejspíše i na zdraví obyvatel žijících v oblasti. A nejde pouze o nově vzniklé znečištění, ale i o historické. Kovy a jejich sloučeniny v půdách zůstávají desítky, ba i stovky let. (Adriano, 2001) Mohou přeházet z jedné formy do druhé, stále ale v přírodě přetrvávají. Z toho důvodu jsou kovy označovány jako nedegradabilní neboli neodbouratelné (vyjma radionuklidů, které se rozpadají na jiné prvky) (Loučka, 2014).

3.2 Mobilita kovů v půdách

Stanovení kovů v půdách můžeme rozdělit do dvou skupin: celkové množství a dostupné množství. Dostupné množství je pouze část z toho celkového a definuje to množství, které se potenciálně může dostávat do rostlin a dále do potravního řetězce. Mezi dostupné formy kovů patří volné ionty, komplexy a snadno absorbovatelné (labilní formy). Celková množství kovů v půdách jsou tedy poněkud nepřesné indikace potenciálního ohrožení potravního řetězce kovy. Z těchto důvodů je jakákoli predikce mobility kovů v půdách z celkových rozkladů spíše přibližný odhad než cokoli jiného. Ale i tak je informace o celkovém množství kovů v půdách důležitá, říká nám, jestli v dané lokalitě proběhla nějaká kontaminace případně jestli kovy pochází pouze z matečné horniny (Alloway, 2013).

Dostupnost kovů je ovlivňována řadou faktorů jako pH půdy, dostupnost vody, teplota, způsob obdělávání, charakteristiky lokality (jestli je svah sklonitý nebo v zátopové oblasti apod.) nebo rostlinný pokryv. Nejkritičtější faktorem dostupnosti kovů rostlinám je pH. Pro rostliny je ideální rozmezí hodnot mezi 6 až 7. Čím je pH nižší (půda více kyselejší), tím obecně jsou kovy v půdě více rozpustné (výjimky jsou As, Mo, Se, V, a Cr). Nicméně se zjistilo, že i pH kolem 6,5 je dostatečné, aby se v celé široké škále plodin začaly zvyšovat hodnoty kadmia (Adriano, 2001; Alloway, 2013).

Toto je možné demonstrovat například na rozdílu mezi lesní půdou a půdou agrokulturně využívanou. Pro vstup kovů do agro-systému jsou tu dvě možnosti: ze vzduchu nebo do/z půdy. Mezi výstupy zase patří: vstřebání rostlinami, vymývání vodou (do větších hloubek půdy nebo dále povodím) a eroze půdy. Vstupy i výstupy do lesní půdy jsou obdobné. Jediný rozdíl je ve vymílání vodou, kdy lesní půda má daleko lépe vytvořené preferenční cesty proudění, a v erozi (lesy jsou daleko méně erozně ohrožené než pole a pastviny). Rozhodující je ale půdní pH. Zemědělské pozemky mají daleko větší kapacitu proti acidifikaci díky přidávání zlepšujících neutralizačních doplňků jako je vápno a kompost. Kvůli větší kyselosti lesních půd se některé látky (Ca a Mg) rychleji vymývají od kořenů a dochází tak k degradaci vegetace lesa (Adriano, 2001).

Vstřebávání rostlinami se ukázalo jako velmi dobrý filtr určitých, pro zvířata toxických, prvků. Rostlina totiž dříve uhynie, nebo přestane ve svém růstu, než v sobě nahromadí tyto prvky v koncentracích nebezpečných pro zvířata (Adriano, 2001). Rostlina má ale také několik způsobů, jak se proti nadměrné absorpci kovů bránit. Mezi ně patří

například kořeny se symbiotickými mikroorganismy, které pomáhají rostlinám v získávání potřebných minerálních látek, a po samotné absorpci tu jsou stále mechanismy, které rostlinám pomáhají udržet správnou homeostázi kovů v buňkách (Cuypers et al., 2013).

Mikroorganismy na kořenech rostlin jsou klíčovým prvkem při příjmu živin rostlinami. Pomáhají se získáváním živin a prvků, které jsou vzácné, špatně rozpustné nebo imobilní, navázané na pevné částice půdy (Cuypers et al., 2013). Některé tyto mikroorganismy se ale zároveň dokáží přizpůsobit vysokým koncentracím kovů v půdě a začít produkovat izoláty, které kovy imobilizují a zabrání tak rostlinám v jejich vstřebávání, případně podpoří růst rostliny a zvyšují celkové množství kovů absorbovatelných z půdy do rostliny (Kuffner et al., 2008). To naznačuje, že by se symbiotické mikroorganismy a houby působící na kořenech rostlin (v článku jmenovitě vrby) mohli využít při remediacích kovy kontaminovaných půd (Zimmer et al., 2009). Odborná veřejnost ale není v tomto tématu jednotná. Tang et al. (2019) ve své studii uvádí, že houby na kořenech rostlin naopak napomáhají k zvyšování koncentrací kovů v kořenech a výhonech hostitelských rostlin.

Obecně rostlina přijímá živiny a biogenní látky přímo z půdního roztoku kořenovým vlášením (Jelínek et Zicháček, 2005). Půdní roztok je kapalná složka půdy, tvořená vodou a rozpuštěnými látkami a živinami (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b). Složení půdního roztoku je dynamické, neustále dochází k výměnám látek mezi pevnými částicemi (primárními i sekundárními minerály, organickou složkou půdy, oxidy a hydroxidy apod.) a zvodněnou složkou (voda s rozpuštěnými látkami) (Adriano, 2001; Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b). Hlavní jevy pro výměny iontů jsou adsorpce (hromadění), desorpce (uvolnění), solubilizace (nepravé rozpuštění) a absorpce (vstřebání) (Adriano, 2001). Rozpustnost, a tedy i dostupnost pro kořenový systém bez pomoci mikroorganismů, záleží na vnějších podmínkách a na stabilitě (resp. labilitě) dané sloučeniny prvku, a tudíž na formě samotného prvku (Reeder et al., 2006).

3.3 Hlavní půdní kontaminanty

Antropogenní znečištění půd může být způsobeno širokou škálou chemických látek, jako jsou rizikové prvky, perzistentní organické polutanty, kyanidy, radionuklidy a další (MZe, ©2009-2019). Obecně lze kontaminaci rozdělit do dvou skupin – kontaminace rizikovými prvky a perzistentními organickými polutanty (POPs) (MZe, ©2009-2019).

POPs jsou definovány jako perzistentní (dlouhodobě setrvávající v prostředí bez rozkladu) látky s toxickými vlastnostmi. Bioakumulují se v životním prostředí, přenášejí se vzduchem na dlouhé vzdálenosti a existuje u nich pravděpodobnost škodlivého účinku na lidské zdraví nebo životní prostředí (Holoubek et al., 2001). Do prostředí se dostávají prostřednictvím průmyslových chemikálií (pesticidy, herbicidy, fungicidy) a jejich vedlejších produktů (Holoubek et al., 2001; MZe, ©2009-2019).

Dle Ministerstva zemědělství (MZe, ©2009-2019) jsou největšími antropogenními zdroji rizikových prvků kaly, rybníční sedimenty, hnojiva nebo jako u POPs pesticidy a další organické látky. Na zemědělských půdách se největší pozornost upíná na arsen, kadmium, olovo, rtuť a zinek. Kovy a polokovy, které jsou ústředním tématem této práce, řadíme mezi rizikové prvky.

Z PSP patří mezi kovy asi 80 prvků, z nichž je 30 označováno za toxické (Loučka, 2014). Některé z těchto kovů (např. chrom (Cr), měď (Cu), kobalt (Co), zinek (Zn) a další), jsou důležitou součástí některých enzymů a při jejich nedostatku se můžou projevit závažná onemocnění. Takovým kovům říkáme stopové prvky (Loučka, 2014). Ty jsou definovány jako prvky vyskytující se ve velmi malých koncentracích, jindy zase jako obecně nepostradatelné součásti potravního řetězce, ovšem potřebné pouze v optimálních koncentracích. Při vyšších koncentracích působí stopové kovy toxicky (Adriano, 2001; Loučka, 2014).

Stopové prvky jsou nezbytné pro růst a správný vývoj organismu, rostlinných i živočišných (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b). U vyšších rostlin jsou to například kobalt (Co), selen (Se), vanad (V), nikl (Ni), zinek (Zn) a další. U živočichů je jich až 13, většina je stejná jako u rostlin, ale chybí bor (B) a navíc jsou například cín (Sn) a fluor (F) (Adriano, 2001).

Ať už patří mezi stopové prvky nebo ne, většina kovů v půdě se spíše nachází v půdách bohatých na organickou hmotu, protože tyto půdy mají vyšší tendenci sorpce kovů (ATSDR, 2012).

Olovo

Olovo (chemická značka: Pb) je vysoce toxický světle stříbřitý (Jaishankar et al., 2014), měkký kov, který na vzduchu ztrácí lesk a nevyskytuje se v přírodě ve volném stavu. Pro své chemické a fyzikální vlastnosti má širokou škálu využití – používá se na výrobu elektrod v akumulátorech, kabelů, stínících stěn proti ionizujícímu záření, olovnatého (křišťálového) skla, pigmentů a dalších (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b). Dříve, konkrétně do roku 2001 (Loučka, 2014) se u nás využívalo olovo i jako příměs do benzínu proti předčasnému vznícení výbušné směsi (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b). Benzín s příměsí olova byl celosvětově zakázán v roce 2008 (Loučka, 2014).

Do půdy se může olovo dostávat z mnoha zdrojů pocházející z lidské činnosti. Jsou to například těžba a úprava železných a neželezných rud, úniky chemikálií (barvy, baterie) a také spalování (motory, spalování uhlí, topných olejů, ale i ostatního odpadu) (Jaishankar et al., 2014; Loučka, 2014).

Olovo nacházející se v rostlinách pochází zejména z atmosféry než absorpcí ze samotné půdy. Adriano (2001) uvádí, že až 90% celkového příjmu rostlin se dá přičítat atmosférickému ukládání. Studie, prováděná v Anglii a Walesu, kde se sledovali jednotlivé prvky a jejich nejvýznamnější zdroje, jako depozice z atmosféry, kaly, chov dobytka, hnojení a vápnění, agrochemikálie, zavlažování a průmyslová činnost, určila zdroje olova na zemědělských půdách ze 77% jako atmosférické depozice, ze 14% příspěví kalů a vliv chovu dobytka na pouhých 6% (Nicholson et al., 2003).

Pro olovo doposud nebyl zjištěn žádný zdravotně pozitivní efekt na člověka. Obvykle se v lidském těle kumuluje v kostech (Kafka et Punčochářová, 2002), v případě nedostatku vápníku se pak uvolňuje do krevního řečiště a dále se usazuje v játrech a ledvinách (Loučka, 2014). Olovo v organismu útočí na buňky, váže se na enzymy (např. proteázy (karboxypeptidázy, metaloproteinázy a chymotrypsin) nebo cyklooxygenáza) a vyvolává u buňky oxidační stres. Narušuje biologický metabolismus buňky a může tak způsobit strukturální poškození buňky samotné. Olovu se také připisuje zvýšení rizika závažných onemocnění jako např. napadání nervového systému a různé zánětlivé onemocnění mozku (Chibowska et al., 2016) nebo diabetes mellitus a nefunkčnost souvisejících metabolismů (Leff et al., 2018). Cílovým orgánem bývá i placenta (Kafka et Punčochářová, 2002).

Olovo v půdě podléhá silné sorpci na půdní částice a zůstává tak ve svrchních horizontech půdy. Z toho důvodu jsou v životním prostředí ještě stále patrné stopy olova i po více jak 10 letech ukončení prodeje olovnatého benzínu. Vodou se olovo splavuje pouze v případech, že bylo deponováno z atmosféry společně s dešťovými kapkami (ATSDR, 2007).

Kadmium

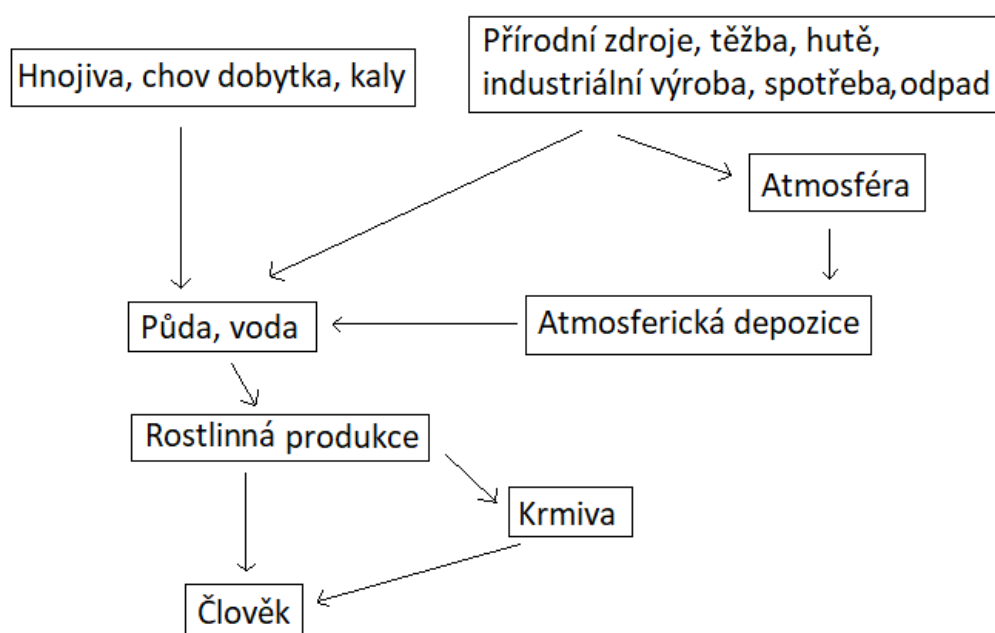
Kadmium (chemická značka: Cd) je vysoce toxický kov, podle hodnocení ATSDR - The Agency for Toxic Substances and Disease Registry - sedmý nejtoxičtější kov (Jaishankar et al., 2014). Bílý lesklý měkký kov (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a), nacházející se v rudách zinku jako vedlejší produkt při jeho výrobě (Jaishankar et al., 2014).

Objeven byl roku 1817 (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a) a poprvé použit v období první světové války jako náhražka cínu jako pigmentu v malířství (Jaishankar et al., 2014). Používá se v širokém spektru výrobků a výrobních postupů, například nikl-kadmiové elektrody v bateriích, pigmenty v plastech, sklu a keramice, látka stabilizující PVC atd. V současnosti je jeho největší využití při povrchových úpravách ocelových a neželezných konstrukcích (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a; Jaishankar et al., 2014; Chunhabundit, 2016).

Pro lidské tělo nemá žádné příznivé účinky (Loučka, 2014). Do organismu se dostává zejména s cigaretovým kouřem, u nekuřáků pak s potravinami jako obiloviny, zelenina, ořechy a luštěniny, brambory a masné výrobky (Chunhabundit, 2016).

Kadmium se do půdy dostává zejména fosfátovým hnojením (Adriano, 2001; Chunhabundit, 2016), z odpadních vod a kalů (Chunhabundit, 2016). Právě kvůli riziku obohacování půdy kadmii dlouhodobým používáním fosforečných hnojiv je obsah kadmia v jejich složení limitován (Adriano, 2001). Dalším možným zdrojem kadmia je podobně jako u olova atmosféra, v případě kadmia může odsud pocházet 50% i více celkového množství prvku v rostlinách (Adriano, 2001). Studie zmiňovaná výše, určila množstevně zdroje kadmia z atmosféry právě na 50%, 34% z hnojení (zejména fosfátovými hnojivy) a vápnění a 11% připadlo na chov dobytka (Adriano, 2001; Nicholson et al., 2003).

Kadmium má známý nepříznivý vliv na enzymatické systémy buněk. Má stejné oxidační stavy jako zinek, takže ho může nahrazovat v organických sloučeninách v těle a tím zamezit zachytávání volných radikálů (Jaishankar et al., 2014; Chunhabundit, 2016). Kadmium má také schopnost vázat se na cystein (aminokyselina) a cirkulovat tak v ledvinách a způsobovat nedostatek železa v organismu (Jaishankar et al., 2014). Kadmiové ionty také způsobují křehnutí kostí (Loučka, 2014). Kromě ledvin napadá i játra a varlata (Kafka et Punčochářová, 2002). Nebezpečí kadmia ale spočívá ve velkém množství, malé množství dokáže tělo přeměnit na neškodlivé formy (ATSDR, 2012).



Obr. 2: schéma mobility kadmia v životním prostředí, převzato a přeloženo (Chunhabundit, 2016)

Kadmium má v půdě vysokou mobilitu, a tak se velmi snadno akumuluje v rostlinách, a dále postupuje potravním řetězcem podle schématu na Obr. 2 (Chunhabundit, 2016). V půdě se váže převážně na organickou hmotu, kde setrvá až do svého vstřebání rostlinou (ATSDR, 2012).

Zinek

Zinek (chemická značka: Zn) je bílý křehký kov s namodralým leskem, který na vzduchu ztrácí (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b). Objeven byl ve středověku,

ale mosaz (slitinu zinku a mědi (Cu)) znali už ve starověkém Řecku (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b). Zinek také patří mezi přechodné kovy (kovy s neúplně zaplněným orbitalem d). Je v celku reaktivní a obecně nestabilní. Používá se zejména na pokovování, výrobu slitin, suchých galvanických článků a pigmentů (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b; Loučka, 2014).

Zinek se jakožto esenciální prvek pro většinu organismů nachází v široké míře v různých potravinách a obecně platí, že více v živočišných než v rostlinných produktech (Samman, 2007). Zinek je rovněž přirozeně přítomný ve většině půd (Mertens et Smolders, 2013). Antropogenní zdroje vstupu zinku do životního prostředí jsou zejména galvanizace, pigmenty barev a keramických glazur, slitiny, zemědělství, komunální odpad a kouření (Kafka et Punčochářová, 2002, Loučka, 2014). Půdy znečištěné zinkem se vyskytují celkem vzácně, rozhodně jsou méně rozšířené než půdy s naopak nedostatkem zinku (Mertens et Smolders, 2013).

Zinek je nezbytným prvkem pro správný růst a vývoj rostliny (Song et al., 2010), imunitu, genové exprese (translace genu a např. vytváření bílkoviny nebo určitého typu molekul (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a)), nebo metabolické funkce, včetně syntézy a působení inzulínu (Samman, 2007). U člověka je zinek důležitý zejména pro imunitní systém, jeho nedostatek je hlavní důvod vysokého množství chorob v rozvojových státech (Samman, 2007). Analýza lidského genomu dokonce naznačuje, že se zinek podílí na tvorbě až 3000 bílkovin a podle autorů se toto číslo bude s dalším výzkumem nadále zvyšovat (Kochańczyk et. al., 2015). Pro své široké využití v organismu je denní doporučená dávka zinku pro dospělého 8-14 mg a jako dostatečný zdroj se nabízí červené maso nebo mořské plody (Samman, 2007).

Nadbytek zinku může rovněž vyvolat závažné zdravotní komplikace (Kafka et Punčochářová, 2002 ; Loučka, 2014). Zejména nebezpečná je inhalace par oxidu zinečnatého (ZnO), která může vyvolat tzv. horečku z kovů nebo také horečka slévačů, která se projevuje celkovou únavou, bolestmi hlavy, kašlem, teplotami a vylučováním bílkovin v moči (Kafka et Punčochářová, 2002 ; Loučka, 2014). Nicméně neexistuje žádný zaznamenaný případ chronické otravy (Mertens et Smolders, 2013).

Zinek je v půdách specificky přítomen jako kationt zinečnatý (Zn^{2+}), takže jeho koncentrace v půdním roztoku je řízena sorpcí nebo rozpouštěním minerálů a existují protichůdné názory, který z těchto procesů převládá (Mertens et Smolders, 2013). Dostupnost je vysoce vázaná na pH, jeho koncentrace v půdním roztoku se zvyšuje

5x na jednotku snížení pH (Mertens et Smolders, 2013). Zároveň se ale dostupnost zvyšuje i u půd s vysokým pH (Catlett et al., 2002).

Arsen

Arsen (chemická značka: As) na rozdíl od zbytku sledovaných látek patří mezi polokovy (Kafka et. Punčochářová, 2004; Loučka, 2014). Je to dvacátý nejčastěji se vyskytující prvek v zemské kůře (Wenzel, 2013). Bíle zbarvený, kovově lesklý, na vzduchu černá oxidací (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a). V přírodě se arsen vyskytuje převážně ve sloučeninách, pokud se jedná o rozpustné sloučeniny, jsou jedovaté (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a).

Arsen má využití ve sklářském průmyslu jako přírodní barvivo (dává čírému sklu odstín bílé, tzv. Benátské sklo) (Kafka et Punčochářová, 2002; Loučka, 2014). Používá se také v chemickém průmyslu – v zemědělství jako insekticid, vyrábí se z něj léčiva pro veterinární medicínu a je součástí bojové látky lewisit (Loučka, 2014). Nejvíce se využívá při impregnaci dřeva (ATSDR, 2011).

V životním prostředí se nejčastěji arsen vyskytuje jako doprovodný prvek v rudách stříbra, mědi a olova a do životního prostředí se dostává při jejich zpracování (Loučka, 2014), dále také i s hnojivy a krmivy (Reeder et al., 2006; Jaishankar et al., 2014). Kontaminace arsenem vzniká jak z geologického naleziště, tak i z antropogenního znečištění (Jaishankar et al., 2014).

Arsen je vysoce toxický a má vysokou schopnost kumulace v organismech (Loučka, 2014). Otrava arsenem se nejčastěji začne projevovat na kůži – zrychlené rohovatění a na nehtech se objevují bílé proužky (Loučka, 2014). Stejně jako olovo poškozují játra a ledviny, zároveň je ale i karcinogenní a může způsobit rakovinu plic, jater, močového měchýře a kůže (Jaishankar et al., 2014). Chronická toxicita (arsenikóza) je způsobena pitím arsenem kontaminované vody (Mazumder, 2008). Toto dlouhodobé vystavení působení arsenu může vést ke vzniku kožních lézí, rakoviny, neurologických problémů, plicních onemocnění, hypertenzi a kardiovaskulárním onemocněním (Jaishankar et al., 2014). Přes placentu mohou sloučeniny arsenu poškodit i plod (Kafka et Punčochářová, 2002). Na otravu arsenem neexistuje žádná účinná léčba, obvykle se léčí pouze příznaky (Mazumder, 2008). Ve vysokých

koncentracích je toxický i pro rostliny (Loučka, 2014), usazuje se v půdě a snižuje výnosnost kultur (Kafka et Punčochářová, 2002).

V přírodě se arsen vyskytuje v několika oxidačních stavech (As^{5+} , As^{3+} , As^0 , As^{3-}) (Reeder et al., 2006; Mazumder, 2008). Jak již bylo řečeno, stav As^0 je velmi vzácný a arsen většinou přetrvává ve sloučeninách (Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a). Trojmocná forma (As^{3+} , As^{3-}) je obecně nebezpečnější než pětimocná (Kafka et Punčochářová, 2002). V půdách většinou reaguje s kyslíkem (O), chlorem (Cl) a sírou a vytváří tak anorganické sloučeniny, v živých organismech zase s uhlíkem (C) a vodíkem (H) za vzniku organických sloučenin (ATSDR, 2011). Arsen se velmi dobře váže na půdní částice, a proto se převážně koncentruje v horních vrstvách půd (ATSDR, 2007). Největší vliv na mobilitu arsenu má přítomnost železa v půdě, se kterým se arsen ochotně váže a může tak být uvolněn za redukčních podmínek (ATSDR, 2007).

3.4 Frakcionace

Prvky se mohou v přírodě vyskytovat v různých formách. Vyskytují se v hlavních, vedlejších nebo stopových složkách minerálů, hornin a samozřejmě i půdy. Některé tyto formy jsou toxické, jiné jsou nepostradatelné pro metabolické procesy (Förstner et al., 1981). Obecně se na tyto různé formy můžeme v chemii odkazovat jako na „specie“ a na procesy pro určování specií jako na „speciační analýzy“ (Templeton et al., 2000).

Frakcionace je vybraná speciační analýza. Jedná se o určení konkrétní látky (nebo látek) v určitém vzorku, podle jeho (jejich) fyzikálních, biologických nebo chemických vlastností, rozděluje je tak na základě určitého klíče (reakce s uhlíčitany apod.). Speciační analýzy jsou složitější a vyžadují zvážení lability forem prvků. Kvůli nestabilitě některých forem prvků, například změnou pH (Förstner et al., 1981, MZe, ©2009-2019), je navíc úplné určení specií prakticky nedosažitelné (Templeton et al., 2000).

Kvůli různé toxicitě různých specií není příliš vhodné vyhodnocovat dopady prvků na životní prostředí pouze dle určení jejich koncentrací ve vzorku (Templeton et al., 2000). Zejména pokud vezmeme v úvahu nestálost jejich forem.

3.4.1 Metody analýz frakcionace

Existuje mnoho různých analytických metod na určování kvality půdy na základě materiálu a účelu bádání. Například spektrometrické analýzy, rentgenová fluorescence, různé druhy chromatografie, fyzikální separační metody, selektivní rozklady a další (Pansu et Gautheyrou, 2006).

Pokud bychom se měli řídit hlavním rozdělením na fyzikální, biologické a chemické metody, pak mezi fyzikální metody patří například prosívání, hustotní frakcionace nebo disperze (Fryčová, 2012). Mezi biochemické metody patří C, N (H, O, S) analýzy, extrakce nebo spektrometrie (Pansu et Gautheyrou, 2006). Chemické metody jsou metody založené na chemickém rozkladu látek.

Kromě tohoto rozdělení se můžeme soustředit i například na rozdělení na destruktivní (sem se řadí většina chemických metod) a nedestruktivní metody (Fryčová, 2012), nebo na sekvenční, diskriminační (selektivní), výměnné nebo totální, které se mohou i vzájemně doplňovat (Templeton et al., 2000; Pansu et Gautheyrou, 2006)

Diskriminační metody se někdy označují za nejvhodnější pro koncentraci dostupných prvků, nicméně kvůli nestálosti některých forem prvků a jejich přechodů mezi fázemi i v rámci měření, nejsou ani tyto metody, ať už více či méně selektivní, absolutní (Templeton et al., 2000). V konečném součtu v sobě mají stejné nedostatky jako metody frakcionace podle velikostí.

Čtyřstupňová BRC sekvenční extrakce (Rauret et al., 2000), použitá v experimentální části této práce, vzešla z potřeby a společného projektu na sjednocení nesrovnatelností výsledků kvůli mnoha používaným rozdílným postupům sekvenční extrakce (Templeton et al., 2000).

4. Experimentální část

4.1 Charakteristika území

Dle zprávy Ministerstva životního prostředí (MŽP et Cenia, 2017), patří řeka Litavka do III. třídy jakosti, tedy do znečištěných vod, s bodovým zdrojem znečištění v Příbrami. Zpráva se ale týká sledování ukazatelů BSK₅, CHSK_{Cr}, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, P_{celk.}, které se spíše vážou k čištění odpadních vod než k znečištění rizikovými prvky.

Příbramsko je historicky spjaté s těžbou stříbra a olova (Plášil et al. 2009). Právě těžba stříbra v dolech v Březových horách nedaleko od Příbrami (Obr. 9, Příloha 5) byla pro tehdejší monarchii nepostradatelná, zejména v 19. století (Holub, 2015). Nicméně až téměř do 19. století neexistují přesné záznamy těžby, veškeré tyto informace se odvíjejí až od likvidačních zpráv při uzavírání dolů. Shánku po informacích vyvolaly diskuze v 90. letech kvůli mapám znečištění životního prostředí na Příbramsku (Holub, 2015).

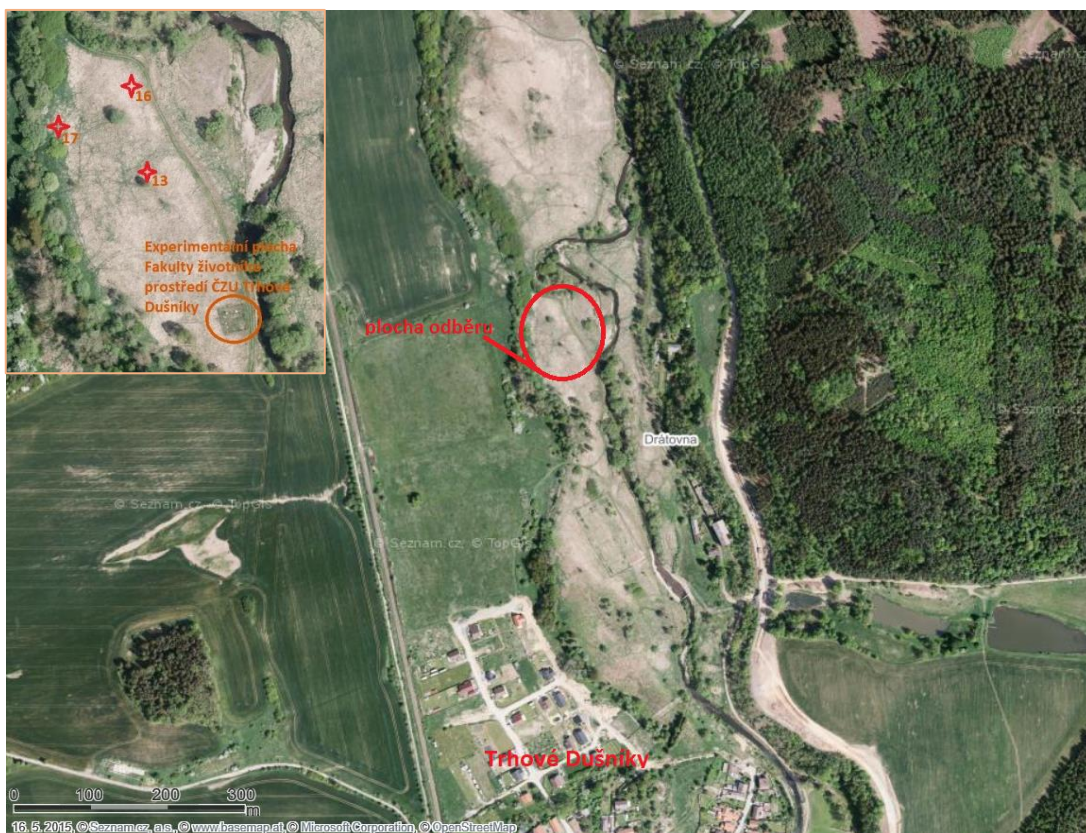
V 90. letech se začalo o znečištění životního prostředí hojně diskutovat. Na Příbramsku to bylo spojené hlavně s ukončením těžby uranu v roce 1991 (Petrová et al., 2013). Zájem ze strany široké veřejnosti vedl ke sledování kontaminace v životním prostředí a hledání způsobů, jak tuto kontaminaci snížit.

Odběry vzorků pro účely této práce byly prováděny v povodí řeky Litavky na Příbramsku, v obci Trhové Dušníky (Obr. 5, Příloha 1), v blízkosti Experimentální plochy Fakulty životního prostředí ČZU Trhové Dušníky. Obec Trhové Dušníky leží v podhůří Brd na jihozápadě Středočeského kraje, od Příbrami vzdálená asi 2 km. Odběry pak byly prováděny asi 500 m po proudu od posledních domů v obci na levém břehu řeky a v její dohledné vzdálenosti. Plocha odběrů je vyznačená červeným kruhem na Obr. 3.

Pokud se na tuto mapku zadíváme pozorněji a srovnáme ji s mapou záplavových území (Obr. 8, Příloha 4), můžeme si povšimnout jisté souvislosti. Zaplavovaná plocha na ortofoto snímku má výrazně jiné zbarvení než okolní krajina. Dá se tedy říct, že se kontaminace dá pozorovat i pouhým okem na místní vegetaci, která na záplavových loukách příliš neprospívá.

Lokalita se nachází na glejových fluvizemích (Obr. 7, Příloha 3), klasických půdách říčních niv, tvořených splaveninami, charakterizující se vrstevnatostí a nepravidelným

rozložením organické hmoty (Němeček, 2008). Matečná hornina oblasti (Obr. 6, Příloha 2) je tvořena břidlicemi a droby. Obě tyto horniny jsou sedimentárního původu (Luhr et al., 2015).



Obr. 3: Vyznačení lokality na ortofoto mapě 2015, zdroj (Seznam.cz, a.s., 2019)

4.2 Metodika

Odběry byly odebírány z vypichovaných sond. V každém odběru se uvažovaly 4 horizonty A – D. Horizonty byly v rozmezí 25 cm, takže horizont A sahal do 25 cm pod povrch, horizont B od 26 cm do 50 cm, horizont C od 51 do 75 a horizont D od 76 cm níže.

Vzorky byly přesítovány přes 2 mm nerezové sítko a vysušeny při laboratorní teplotě, přičemž následovalo stanovení pH, jednoduchá extrakce 0,01M CaCl₂, BCR sekvenční extrakce a pseudototální rozklad lučavkou královskou.

pH půdy bylo stanoveno dle normy ČSN ISO 10390 v roztoku deionizované vody (tzv. aktivní pH) či 1 M KCl (tzv. výměnné pH) o poměru půda : kapalina 1:5 (v:y).

Do kyvety bylo odváženo 6 g vysušené půdy. Vzorky byly rozváženy duplicitně. Do jedné kyvety stejného vzorku bylo přidáno 15 ml vody a do druhé 15 ml 0,2 mol/l roztoku KCl. Suspenze se na 30 minut umístila do třepačky a následných 30 minut nechala odstát. Hned na to se provádělo měření pH.

Další analýzou byla jednoduchá extrakce s CaCl₂. Do kyvety bylo odváženo 2,0 g suchého vzorku, v duplicitním provedení. Dále byl připraven 0,01 mol/l roztok CaCl₂. Do každé kyvety bylo přidáno 20 ml tohoto roztoku a kyveta byla zavíčkovaná a umístěna na 3 hodiny na třepačku. Roztok bez přídavku půdy posloužil jako blank. Následně byla suspenze odstředěna v odstředivce (10 minut při 3000 ot./min). Vzniklý roztok byl filtrován přes jednorázové 0,45 µm nylonové filtry do označených zkumavek (Quevauviller, 1998). Koncentrace kovů v roztoku byla stanovena metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent Technologies 730 Series, USA).

Pro čtyřstupňovou sekvenční extrakci bylo duplicitně do kyvet o objemu 50 ml odváženo 1,0 g suchého vzorku. V prvním kroku byl přidán roztok 0,11 mol/l kyseliny octové (40 ml roztoku na 1g půdy). Suspenze byla přes noc (16 hodin) třepána, ráno zcentrifugována (5 min, 4500 ot./min) a stejně jako u jednoduché extrakce byl výsledný roztok přefiltrován přes jednorázové 0,45 µm filtry do označených zkumavek (10 ml) a přebytečný roztok byl dekantován tak, aby došlo k co nejmenší ztrátě pevné fáze (Quevauviller, 1998).

V druhém kroku sekvenční extrakce byl připraven okyselený roztok hydroxylamin hydrochloridu o molární koncentraci 0,5 mol/l (ve 400 ml destilované vody se rozpustil 34,75 g hydroxylamin hydrochlorid a vzniklý roztok se smísil s 25 ml 2 M kyseliny dusičné a doplnil do 1l destilovanou vodou). 40 ml tohoto roztoku bylo přidáno do zůstatku vzorků z předchozího kroku a ze zbytku roztoku byl připraven blank. Vzorky byly opět přes noc třepány, odstředěny, zfiltrány a dekantovány jako v předchozím kroku (Quevauviller, 1998).

Třetí krok sekvenční extrakce byl prováděn v digestoři. K pozůstatku vzorků z dvou předchozích kroků bylo přidáno 10 ml peroxidu vodíku a za občasného ručního protřepání se vzorky nechaly stát při pokojové teplotě přibližně 1 hodinu. Další 1 hodinu byly vzorky zahřáty na teplotu 85 °C a nechaly se odpařovat téměř do sucha, přičemž bylo po vychladnutí přidáno opět 10 ml peroxidu vodíku a postup byl opakován. Během té doby byl připraven roztok octanu amonného s molární koncentrací 1 mol/l, upravený přídatkem koncentrované kyseliny dusičné na pH 2. Do vzorků bylo přidáno 50 ml a opět byly přes noc třepány, odstředěny, zfiltrány a dekantovány jako v obou předchozích krocích (Quevauviller, 1998).

Vzorky ze všech kroků sekvenční extrakce byly analyzovány metodou ICP-OES.

Mezi jednotlivými kroky můžeme provést i proplach vzorků stejným roztokem, kterému byly zrovna vystaveny v rámci sekvenční analýzy, abychom se ujistili, že reakce proběhla kompletně. Uskutečnění proplachu má však na získané výsledky relativně malý vliv (Rauret et al., 2000), a proto byl v našem případě vynechán.

Poslední analýzou byl pseudototální rozklad lučavkou královskou (koncentrovaná směs kyselin dusičné a chlorovodíkové). Do žáruvzdorných teflonových nádobek bylo naváženo ne více než 0,5 g suché půdy a přidáno 3 ml kyseliny chlorovodíkové (HCl) a 9 ml kyseliny dusičné (HNO₃). Na asi 30 min byly nádobky ponechány otevřené a následně pevně uzavřeny a umístěny přes noc na plotnu nastavenou na 120°C. Výsledný produkt byl rozdělen do dvou duplikátů, 50krát zředěn deionizovanou vodou a přefiltrován přes jednorázový 0,45 µm filtr do označených zkumavek. Obsah kovů v destilátu byl stanoven metodou ICP-OES.

Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě.

4.3 Výsledky

V následující kapitole jsou v sedmi tabulkách uvedené výsledky laboratorních výsledků z odběrů 13, 16 a 17 na lokalitě popsané v předešlé kapitole. Pozornost byla věnována prvkům kadmium (Cd), olovo (Pb), zinek (Zn), a arsen (As), které překročily limity stopových prvků v půdách stanovené vyhláškou Ministerstva životního prostředí 437/2016 Sb. (Obr. 4).

Jedním z nejdůležitějších faktorů při určování mobility kovů a polokovů v půdách je hodnota pH. Tab. 1 ukazuje hodnoty aktivního a výměnného pH pro horizonty A–D všech tří odběrných míst. Aktivní pH je určováno ze suspenze půdy s vodou a výměnné ze suspenze půdy a roztoku chloridu draselného (KCl). Můžeme si všimnout, že aktivní se pohybuje v rozmezí 5,5 – 6,3, výměnné 4,6 – 5,4.

Tab. 1: pH vzorků odběrných míst 13, 16 a 17 (všech horizontů)

pH	13A	13B	13C	13D	16A	16B	16C	16D	17A	17B	17C	17D
aktivní	6,057	6,304	6,289	6,286	5,502	5,773	5,786	6,118	5,965	6,125	5,882	6,246
výměnné	5,199	5,387	5,364	5,282	4,653	4,968	4,969	5,110	5,042	5,218	4,975	5,234

Tab. 2: Vybrané kontaminanty z pseudototálního rozkladu lučavkou královskou, hodnoty jsou v mg/kg, (NA = nedostupná hodnota)

PSEUD.T	Cd	Pb	Zn	As
13A	35,27 +/- 0,93	5511,47 +/- 92,73	5186,27 +/- 67,33	307,39 +/- 0,61
13B	32,87 +/- 0,37	6600,57 +/- 29,95	5909,02 +/- 56,89	291,02 +/- 4,11
13C	37,76 +/- 1,23	6108,40 +/- 86,19	6401,98 +/- 80,55	239,20 +/- 0,31
13D	47,59 +/- 0,02	2622,93 +/- 4,94	5908,14 +/- 31,98	159,21 +/- 4,13
16A	106,23 +/- NA	9395,66 +/- NA	11378,66 +/- NA	401,32 +/- NA
16B	79,85 +/- NA	10284,25 +/- NA	10092,62 +/- NA	479,08 +/- NA
16C	45,41 +/- NA	5006,81 +/- NA	4688,92 +/- NA	261,13 +/- NA
16D	44,18 +/- 2,81	4371,89 +/- 248,75	5430,18 +/- 268,90	191,15 +/- 9,35
17A	97,49 +/- NA	8802,23 +/- NA	8607,24 +/- NA	473,54 +/- NA
17B	65,1 +/- NA	8056,64 +/- NA	4899,09 +/- NA	374,35 +/- NA
17C	62,92 +/- NA	6657,44 +/- NA	5751,32 +/- NA	314,62 +/- NA
17D	54,49 +/- 0,79	4306,09 +/- 54,89	5871,01 +/- 100,00	183,02 +/- 4,49

Hodnoty z pseudototálního rozkladu ukazuje Tab. 2. Jedná se o celkové (krom kovů vázaných v silikátových minerálech) množství kontaminantů v půdě. Hodnoty se pohybují vysoko nad limitními hodnotami podle vyhlášky 437/2016 Sb. (Obr. 4). Nejvyšší znečištění bylo naměřeno pro zinek a olovo, nicméně při zohlednění limitů pochází největší znečištění ze strany kadmia. Pokles hodnot s rostoucí hloubkou lze jasně pozorovat u arsenu, kde je jediná odchylka od tohoto trendu u odběru 16 horizontu A, který obsahuje menší množství arsenu než horizont B. Olovo až na horizont A u odběrů 13 a 16 se rostoucí hloubkou rovněž klesá. Koncentrace zinku je

hodně heterogenní. Obecně se dá říct, že koncentrace v horizontu A jsou jednoznačně vyšší než v horizontu D, takže klesá, nicméně horizonty B a C žádnou návaznost nepodporují. U kadmia se za klesající dají označit pouze odběry 16 a 17, odběr 13 má horizonty více méně v rovnováze. Odběrné místo 13 má také o něco nižší hodnoty než zbylá dvě odběrná místa, a to pro všechny kontaminanty. Nejvyšší hodnoty kontaminace jsou na odběrném místě 16 (podle nejvyšší dosažené hodnoty).

Výsledky jednoduché CaCl₂ extrakce jsou uvedené v Tab. 3. Mimo odběrné místo 13 mají hodnoty kadmia a olova klesající charakter v závislosti na hloubce. U ostatních se výsledky zdají náhodně rozložené. Většina hodnot arzenu je na hranici detekce. CaCl₂ extrakce nám ukazuje koncentrace kovů dosažitelné pro rostliny za běžných podmínek. Jsou to formy, které se běžně rozpouštějí ve vodě (Davidson, 2013).

Tab. 3: hodnoty vybraných kontaminantů se svými směrodatnými odchylkami pro jednoduchou CaCl₂ extrakci, hodnoty jsou v mg/kg

CaCl ₂ e.	Cd	Pb	Zn	As
13A	5,11 +/- 0,01	1,28 +/- 0,05	196,79 +/- 1,51	0,02 +/- 0,03
13B	5,17 +/- 0,52	2,10 +/- 0,15	191,79 +/- 18,59	0,00 +/- 0,00
13C	5,86 +/- 0,10	2,11 +/- 0,18	194,24 +/- 3,28	0,01 +/- 0,02
13D	9,74 +/- 0,00	1,06 +/- 0,13	234,83 +/- 0,09	0,01 +/- 0,01
16A	8,80 +/- 0,15	2,53 +/- 0,13	342,75 +/- 4,56	0,10 +/- 0,02
16B	4,54 +/- 6,42	1,58 +/- 2,23	162,14 +/- 229,30	0,04 +/- 0,06
16C	9,88 +/- 0,25	1,65 +/- 0,09	334,93 +/- 4,59	0,02 +/- 0,01
16D	3,91 +/- 0,22	0,90 +/- 0,12	70,82 +/- 10,55	0,01 +/- 0,01
17A	6,83 +/- 0,03	2,24 +/- 0,02	169,43 +/- 0,02	0,00 +/- 0,02
17B	2,74 +/- 0,10	1,55 +/- 0,02	61,97 +/- 1,39	0,02 +/- 0,03
17C	4,07 +/- 0,11	1,50 +/- 0,07	93,27 +/- 2,5	0,00 +/- 0,02
17D	11,25 +/- 0,14	0,99 +/- 0,07	352,25 +/- 4,33	0,03 +/- 0,04

Výsledky první fáze sekvenční extrakce (tzv. výměnné) jsou zobrazeny v Tab. 4. Jedná se o nejsnázeji mobilizovatelnou frakci v půdě uvolňující se po reakci s kationty obsaženými v půdním roztoku (Davidson, 2013). I zde má extraktabilita olova téměř výhradně klesající charakter v závislosti s hloubkou. Výjimku tvoří horizonty A, které mají hodnoty koncentrací olova srovnatelné s hodnotami horizontů D. Hodnoty koncentrací zinku a kadmia (s výjimkou odběrů 17) jsou nejvyšší v horizontech C. Arsen je opět skoro nedetekovatelný.

Hodnoty koncentrací prvků z druhé fáze sekvenční extrakce (tzv. redukovatelné frakce) jsou zobrazeny v Tab. 5. Tato fáze extrakce uvolňuje z půdního vzorku uhličitany a rozpouští je v kyselém prostředí. Zároveň se také můžou uvolňovat kovy vázané na (hydr)oxidech manganu a železa (Davidson, 2013). Hodnoty u zinku rozsahem odpovídají předchozí, lehčeji dostupné fázi. Hodnoty u kadmia jsou o něco

nižší, zato došlo k vysokému nárůstu extraktability u olova a arsenu oproti výměnné fázi.

Tab. 4: hodnoty vybraných kontaminantů se svými směrodatnými odchylkami pro první část sekvenční extrakce, hodnoty jsou v mg/kg

1. SEQ.E	Cd	Pb	Zn	As
13A	17,08 +/- 0,19	272,79 +/- 5,15	1408,46 +/- 23,21	0,00 +/- 0,00
13B	15,64 +/- 0,18	606,46 +/- 10,26	1693,25 +/- 29,55	0,00 +/- 0,00
13C	17,26 +/- 0,79	575,44 +/- 43,00	1720,79 +/- 89,47	0,00 +/- 0,00
13D	24,57 +/- 0,50	223,44 +/- 0,74	1495,90 +/- 22,10	0,00 +/- 0,00
16A	24,47 +/- 0,03	283,09 +/- 7,90	1613,52 +/- 6,12	0,11 +/- 0,04
16B	26,48 +/- 0,97	503,33 +/- 2,22	1815,97 +/- 35,79	0,30 +/- 0,08
16C	30,66 +/- 1,11	319,12 +/- 0,06	1948,37 +/- 54,91	0,09 +/- 0,15
16D	11,98 +/- 0,12	193,75 +/- 0,38	511,89 +/- 14,28	0,04 +/- 0,03
17A	27,35 +/- 0,31	277,62 +/- 0,24	1205,08 +/- 13,35	0,12 +/- 0,04
17B	10,72 +/- 0,43	352,87 +/- 5,66	480,88 +/- 21,41	0,13 +/- 0,12
17C	17,02 +/- 0,06	231,5 +/- 7,40	743,55 +/- 11,72	0,47 +/- 0,22
17D	29,67 +/- 0,14	241,85 +/- 10,10	1863,17 +/- 19,07	0,00 +/- 0,00

Tab. 5: hodnoty vybraných kontaminantů se svými směrodatnými odchylkami pro druhou část sekvenční extrakce, hodnoty jsou v mg/kg

2. SEQ.E	Cd	Pb	Zn	As
13A	10,11 +/- 0,23	3865,26 +/- 193,85	1708,96 +/- 44,09	62,03 +/- 3,95
13B	7,31 +/- 0,57	4118,24 +/- 54,77	1576,14 +/- 11,15	70,11 +/- 0,21
13C	7,43 +/- 0,04	3716,49 +/- 1,26	1668,20 +/- 24,79	52,89 +/- 2,84
13D	10,53 +/- 0,20	1579,54 +/- 23,50	1636,60 +/- 30,82	18,91 +/- 0,69
16A	11,12 +/- 0,27	3773,74 +/- 155,65	1340,36 +/- 32,60	76,63 +/- 4,26
16B	10,58 +/- 0,21	3931,66 +/- 62,70	1489,79 +/- 34,69	64,63 +/- 2,53
16C	12,52 +/- 0,23	3441,89 +/- 7,43	1615,68 +/- 22,88	52,76 +/- 0,20
16D	7,23 +/- 0,41	1618,31 +/- 2,23	743,18 +/- 23,39	19,77 +/- 0,79
17A	17,00 +/- 1,2	2847,01 +/- 54,61	1458,73 +/- 87,74	42,98 +/- 5,97
17B	6,97 +/- 0,31	2763,16 +/- 47,77	777,20 +/- 23,72	33,84 +/- 1,72
17C	12,85 +/- 1,56	2363,00 +/- 40,36	982,06 +/- 10,22	28,04 +/- 2,96
17D	13,58 +/- 0,74	2936,30 +/- 53,00	1598,37 +/- 0,52	32,89 +/- 0,60

Třetí fáze sekvenční extrakce (oxidovatelná frakce) následuje v Tab. 6. Tato fáze rozkládá sulfidy. Ty jsou obsaženy zejména v organické hmotě. Hodnoty extraktabilit všech kontaminantů jsou nižší než v předchozím kroku extrakce, hodnoty kadmia jsou v této fázi téměř limitní. Nejmenší pokles byl zaznamenán u zinku, jehož extraktabilita je stejná nebo nižší oproti předchozí redukovatelné fázi.

Hodnoty koncentrací kadmia jsou i v této fázi bez závislosti na změně hloubky a působí náhodně. Hodnoty u olova mají téměř výhradně klesající charakter v závislosti na zvyšující se hloubce. Jediná výjimka je horizont D u odběrného místa 16, ale u této hodnoty je rovněž i vysoká směrodatná chyba (která má téměř poloviční hodnotu samotné hodnoty). U zinku se dá pozorovat pouze nejvyšší hodnota, která se pro všechny odběry vyskytuje v horizontu D, ostatní hodnoty se zdají být náhodné. Arsen

má obecně nejvyšší hodnoty ve svrchních horizontech (A-B), hodnoty v ostatních jsou poloviční.

Tab. 6: Hodnoty vybraných kontaminantů se svými směrodatnými odchylkami pro třetí část sekvenční extrakce, hodnoty jsou v mg/kg

3. SEQ.E	Cd	Pb	Zn	As
13A	1,36 +/- 0,23	371,77 +/- 51,84	632,51 +/- 41,95	49,37 +/- 15,98
13B	1,34 +/- 0,11	355,25 +/- 38,30	584,98 +/- 37,10	50,29 +/- 9,23
13C	0,96 +/- 0,10	226,48 +/- 12,48	475,90 +/- 51,07	22,20 +/- 3,73
13D	1,44 +/- 0,34	136,19 +/- 28,62	731,20 +/- 93,98	21,33 +/- 16,53
16A	1,16 +/- 0,07	245,52 +/- 8,38	363,74 +/- 4,95	38,35 +/- 0,17
16B	1,15 +/- 0,23	237,67 +/- 34,12	389,39 +/- 49,66	40,14 +/- 15,65
16C	1,06 +/- 0,16	184,63 +/- 22,05	387,21 +/- 21,34	23,74 +/- 5,86
16D	1,63 +/- 0,77	257,98 +/- 128,66	624,15 +/- 24,23	27,79 +/- 11,70
17A	1,68 +/- 0,13	315,75 +/- 15,99	478,44 +/- 20,96	50,44 +/- 1,96
17B	0,92 +/- 0,01	244,54 +/- 3,99	355,95 +/- 5,85	24,84 +/- 1,53
17C	1,28 +/- 0,11	230,70 +/- 22,63	352,54 +/- 5,31	22,68 +/- 7,97
17D	1,32 +/- 0,13	191,64 +/- 11,68	542,46 +/- 38,67	24,03 +/- 4,43

Čtvrtá fáze sekvenční extrakce (tzv. reziduální frakce) je dopočítaná v Tab. 7. I tato fáze se může stanovovat analyticky v laboratoři a následně pak porovnat s dopočtem, v našem případě se tak ale nestalo, a proto jsou zde uvedeny pouze vypočtené hodnoty. Čtvrtá fáze je pevně vázaná v minerálech a není tedy pravděpodobné, že by se jakkoli podílela na mobilní fázi kovů.

Největší hodnoty jsou opět u zinku, těsně následovaného olovem. Pro arsen jsou nejmenší hodnoty v horizontu D a kromě odběru 13 to samé platí i pro olovo a zinek. Hodnoty kadmia se opět jeví jako zcela náhodné.

Tab. 7: Hodnoty reziduální frakce vybraných kontaminantů určené přepočtem, hodnoty jsou v mg/kg

REZ. FR.	As	Cd	Pb	Zn
13A	205,87	6,99	1076,00	1436,34
13B	180,68	8,84	1591,67	2054,65
13C	168,55	12,30	1627,29	2537,09
13D	123,24	11,34	3870,08	2044,44
16A	286,23	69,48	5093,31	8061,04
16B	374,01	41,64	5611,59	6397,47
16C	184,54	1,17	1061,17	737,66
16D	149,11	23,66	2353,45	3550,96
17A	380,00	51,46	5361,85	5464,99
17B	315,54	46,49	4696,07	3285,06
17C	263,43	31,77	3832,24	3673,17
17D	130,91	10,18	969,63	1867,01

4.4. Diskuze

Všechny tři odběrná místa z odběrů v nivě řeky Litavky na Příbramsku byla ve vzájemné bezprostřední blízkosti (znázorněno na Obr. 3), proto jsou jejich výsledky do značné míry podobné. Nejdále od řeky bylo odběrné místo 17, místa 13 a 16 byly přibližně ve stejné vzdálenosti od řeky, menší než u místa 17.

Pozornost při zpracování výsledků byla věnována 4 kontaminantům: zinek (Zn), kadmium (Cd), olovo (Pb) a arsen (As). U těchto (polo)kovů byla zjištěna zvýšená koncentrace v porovnání s mezními koncentracemi prvků rozkladem lučavky královské podle vyhlášky 437/2016 Sb. (Obr. 4). V případě arzenu a olova byly hodnoty překročeny více jak 10x, u zinku až 50x a u kadmia dokonce 100-200x.

Mezní hodnoty koncentrací prvků v extraktu lučavkou královskou v mg.kg-1 sušiny v půdě													
	As	Cd	Cr	Cu	Hg1)	Ni	Pb	Zn	Be	Co	V	PBC2)	PAU3)
Běžné půdy4)	20	0,5	90	60	0,3	50	60	120	2	30	130	0,02	1,0
Lehké půdy5)	15	0,4	55	45	0,3	45	55	105	1,5	20	120	0,02	1,0

Obr. 4: Mezní hodnoty vybraných rizikových prvků a látek v půdě (ukazatele pro hodnocení půd), (vyhláška 437/2016 Sb.)

Tyto mezní hodnoty se porovnávají s pseudototálním rozkladem, jehož výsledky jsou zaneseny v Tab. 2. Označuje se za „pseudototální“, protože ani tento rozklad nerozloží silikáty v minerální struktuře půdy a neuvolní kovy v nich navázané. Nicméně pseudototální rozklady se pro normalizaci postupů používají při určování limitních hodnot kovů v půdách. Jsou to kovy, které jsou přítomny ve vzorku a hypoteticky by mohly být mobilovány do potravního řetězce (Davidson, 2013).

Pokud hodnoty pseudototálního rozkladu porovnáme s reziduální frakcí, obsahující nejméně (téměř vůbec) mobilní fáze prvků, zjistíme že podílově jsou mobilní frakce pro (polo)kovy hodně podobné. Nejvyšší hodnota arzenu u pseudototálního rozkladu v Tab. 2 byla pro horizont B z odběrného místa 16 – 479,08 mg/kg. Stejný vzorek v reziduální frakci (Tab. 7) má hodnotu 374,01 mg/kg. U ostatních prvků je to: kadmium – 16A (106,23 mg/kg a 69,48 mg/kg), olovo – 16 B (10284,25 mg/kg a 5611,59 mg/kg) a zinek – 16A (11378,66 mg/kg a 8061,04 mg/kg). Pro zinek je tedy

téměř nemobilní až 2/3 jeho celkového obsahu v půdě, pro olovo přibližně 1/2, pro kadmium 2/3 a pro arsen dokonce více jak 3/4. Z toho vyplývá, že pseudototální rozklady a limitní množství nám nesdělují nic o ohroženosti životního prostředí. Lze předpokládat, že při zvýšení měřených hodnot dojde i ke zvýšení potenciálního rizika pro organismy, ale nemusí se hned jednat o ohrožení daného organismu, jak uvádí i Templeton et al. (2000).

Na určení jednoznačných trendů chování jednotlivých frakcí v půdě máme příliš málo pozorování, přesto i tak můžeme sledovat nějaké náznaky. Například koncentrace olova ze všech tří odběrných míst téměř všech frakcí (kromě výměnné a redukovatelné pro horizont A) se vzrůstající hloubkou klesá. To souhlasí s převážným vstupním zdrojem antropogenního olova v životním prostředí – atmosférickou depozicí a splaveninami řeky Litavky.

Hodnoty arsenu jsou téměř vyrovnaně klesající v závislosti na hloubce. V první fázi sekvenční extrakce a jednoduché extrakci CaCl_2 jsou hodnoty arsenu téměř nezaznamatelné. Arsen má tendenci se kumulovat v organismech, je tedy možné že tyto snáze dostupné formy byly vstřebány rostlinami. Bohužel k arsenu v tomto ohledu chybí další data, jelikož většina autorů se věnuje výhradně sekundární mobilitě kovů (zejména Cd, Cu, Pb, Zn a Ag) a arsen jakožto polokov opomíjejí.

Koncentrace zinku byly u všech rozkladů v závislosti na hloubce velmi heterogenní, podobně jako u kadmia. Důvod by mohl být ten, že se zinek pro svoji vysokou mobilitu (Mertens et Smolders, 2013) nedokáže udržet na některých sedimentárních vrstvách (písečné splaveniny) a rychle se vymývá.

Zdánlivě náhodné hodnoty u kadmia jsou pravděpodobně způsobené hlavními vstupními zdroji (zejména hnojení a atmosférické depozice – viz kapitola 3.3 Hlavní půdní kontaminanty - Kadmium). Nicméně to může rovněž být i postupné usazování kontaminovaných sedimentů z rozvodněné Litavky.

Při porovnání jednotlivých extrakcí mezi sebou je nezajímavější prudký nárůst extraktability u olova a arsenu mezi první a druhou fází. Druhá fáze sekvenční extrakce ukázala vyšší hodnoty než fáze první. Lze předpokládat, že půda má možnost uvolňovat více kontaminantů při zvýšení kyselosti půdy. To potvrzuje i závěr Žáka et al. (2009).

V porovnání odběrných míst mezi sebou jsou výsledky všech extrakcí srovnatelné: nejvyšší koncentrace extraktabilit je pokaždé přítomna ve vzorcích z odběrného místa 16. Z obr. 3 v kapitole 4.1 Charakteristika území lze usuzovat, že to je pravděpodobně způsobeno umístěním tohoto odběrného místa – v přímém sousedství polní cesty, a tedy ve snížení terénu, takže se zde povodňová voda shromažďuje a poté neodtéká, ale vypařuje se, takže zde zůstává více částic. K toku nejbližše umístěné odběrné místo 13 má zase většinu hodnot sníženou, k čemuž mohlo dojít naopak silným vymíláním při povodňových událostech.

Problematika kontaminace zejména splaveninami z časných záplav v oblasti řeky Litavky, splachy (polo)kovů z hald zbylých vytěžených materiálů, byla nastíněna hned v úvodu. Rozsah této práce nedovoluje se k dané problematice vyjádřit, ale Žák et al. (2009) toto potvrzuje. Uvádí, že koncentrace ve vodě i v půdě se po povodňových událostech výrazně zvýší u některých kovů i na dvojnásobek, jen u olova došlo k mírnému poklesu, což by mohlo vysvětlovat mírně snížené hodnoty u horizontu A pro první a druhou fázi sekvenční extrakce. Mohlo by se ale jednat i o pomalejší migraci olova v porovnání se zinkem nebo kadmíem směrem do hloubky, jak uvádí Kotková et al. (2019).

5. Závěr

Na téma znečištění Litavky a jejího přímého okolí kovy a polokovy bylo zpracováno už několik prací. Tato práce je svým rozsahem zpracovaných dat v porovnání s ostatními velmi malá. Nicméně na rozdíl od konkrétních prací na téma znečištění arsenem, které kontaminace arsenem ve spojitosti s dalšími kovy moc neuvádí, ho tato práce zahrnuje. Arsen sice není kov, nýbrž polokov, nicméně se často uvádí při určování toxicity do stejné kategorie jako těžké kovy.

Okolí Příbrami je pro své znečištění, současné i historické vlivem těžební činnosti, v širokém povědomí. Tato práce se věnuje čistě jen laboratorním testům spojené s frakcionací a určení celkových koncentrací pro porovnání s limitními hodnotami. Existuje spousta prací věnující se tomuto tématu používající různé metody pro mapování velkých územních celků. Existují práce zabývající se snahou snížit současnou kontaminaci pomocí mikroorganismů žijících na kořenech rostlin. Existuje ale málo prací zabývajících se řešením problému v počátcích jeho vzniku.

Řeka Litavka prošla v historii technickými úpravami, některé z nich jsou ale nefunkční a některé problému častých povodní spíše pomáhají, než aby ho řešili. Při podobných situacích často dochází ke střetu zájmů mezi ekology a vodohospodáři. Ekologové chtějí uchovávat co nejvíce přírodní koryto, kdežto vodohospodáři se snaží o zkapacitnění koryta. Litavka je toho příkladem, jsou zde úseky s přirozeným meandrováním a možností rozlivu a jsou zde, jak už bylo řečeno, více či méně funkční technická opatření. Odběrná plocha pro vzorky zpracované v této práci by se v budoucnu dala využít jako rozlivná plocha. Naopak je potřeba zamezit dalšímu smývání kovů z hald po těžební činnosti.

Práce splnila svoje cíle – v teoretické části vytyčení jednotlivých pojmů a v části experimentální zpracování vzorků vybranými metodami frakcionace. Naneštěstí nebylo u všech vzorků při pseudototálním rozkladu provedeno duplicitní měření, což degraduje měření jako celek. Pro přesnější závěry by také bylo lepší mít k dispozici více měření a hodnoty s vysokou směrodatnou odchylkou ze zpracování vyškrtnout případně přeměřit.

V průběhu laboratorních testů se ukázalo, že jakékoli odchýlení od přesných postupů nebo prodlení se skutečně vykazuje ve výsledných hodnotách. Důkazem toho je měření pH, kde v důvodu prodlení některé hodnoty vyčnívají od ostatních jako vzorek

vyšší kyselosti nebo bazicity. Případně to mohlo být spojeno i s nějakou náhodnou kontaminací vzorku, což by mohlo vysvětlovat i vysoké směrodatné odchylky u některých vzorků při extrakcích.

Seznam zdrojů

1. Adriano, D. C., 2001: *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*, New York: Springer, 867 s.
2. Alloway, B. J., 2013: *Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils*. In: Alloway, B. J. (ed.): *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Environmental Pollution 22. Springer Science + Business Media Dordrecht, Reading, UK. 11-50.
3. ATSDR, 2007: *Toxicological profile for Arsenic*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA. 500 s.
4. ATSDR, ©2011: *Arsenic, Toxicological profile for Arsenic*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service [online] [cit. 2019-04-22], dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=18&tid=3>
5. ATSDR, ©2007: *Toxicological profile for Lead*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, [online] [cit. 2019-04-23], dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=92&tid=22>
6. ATSDR, 2012: *Toxicological profile for cadmium*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA. 430 s.
7. Catlett, K. M., Heil, D. M., Willard, L. L., Ebinger, M. H., 2002: *Soil chemical properties controlling zinc(2+) activity in 18 colorado soils*. Soil Science Society of America Journal 66. 1182-1189.
8. CENIA, česká informační agentura životního prostředí, ©2018, Národní geoportál INSPIRE [online] [cit. 2019-04-18], dostupné z: <http://geoportal.gov.cz>
9. Chibowska, K., Baranowska-Bosiacka, I., Falkowska, A., Gutowska, I., Goschorska, M., Chluber, D., 2016: *Effect of Lead (Pb) on Inflammatory Processes in the Brain*. International Journal of Molecular Science 17, 2140-2157.
10. Chunhabundit, 2016: *Cadmium Exposure and Potential Health Risk from Foods in Contaminated Area*. Toxicological Research 32. 65-72.
11. Cuypers et al., 2013: *Soil-Plant Relationships of Heavy Metals and Metalloids*, In: Alloway, B. J. (ed.): *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Environmental Pollution 22. Springer Science + Business Media Dordrecht, Reading, UK. 161-194.
12. ČSN ISO 10390: *Kvalita půdy - Stanovení pH*, Geneva, 2011, 12 s.

13. Davidson C. M., 2013: *Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils*, B.J. Alloway, B. J. (ed.): Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Environmental Pollution 22. Springer Science+Business Media Dordrecht, Reading, UK. 97-140.
14. Förstner, U., Calmano, W., Conradt, K., 1981: *Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction*. International Conference Heavy Metals in the Environment, Amsterdam 1981, Edinburgh 1981. 698-704.
15. Fryčová, K., 2012: *Porovnání dvou různých způsobů frakcionace půdní organické hmoty*, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Praha, 96 s., (diplomová práce). „nepublikováno“. Dep. IS.CUNI v Praze
16. Hawkes, N (ed.), 1996: *Jak se to dělá*, Reader's Digest Výběr, Praha, 448 s.
17. Holoubek, I., Kočan, A., Holoubková, I., 2001: *POPs*. Edice Planeta, Ročník IX. 13 s. Materiál je spolu s dalšími informacemi dostupný online na adrese: <http://recetox.chemi.muni.cz/>
18. Holub, 2015: *Modelování historické primární produkce stříbra v hlavních rudních revírech Čech a přilehlé části Moravy*. Acta rerum naturalium 18. 9-20.
19. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Methew, B. B., Beeregowda, K. N., 2014: *Toxicity of heavy metals*, Interdiscip Toxicology 7. 60-72.
20. Jelínek et Zicháček, 2005: *Biologie pro gymnázia (teoretická a praktická část)*. Nakladatelství Olomouc, Olomouc. 575 s. [80] s. obr. příl.
21. Kafka, Z., Punčochářová, J., 2002: *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*, Chemické listy 96, 611-617.
22. Kochańczyk, T., Drozd, A., Krężel, A., 2015: *Relationship between the architecture of zinc coordination and zinc binding affinity in proteins – insights into zinc regulation*. Metallomics 7. 244-257.
23. Kotková, K., Nováková, T., Tůmová, Š., Kiss, T., Popelka, J., Faměra, M., 2019: *Migration of risk elements within the floodplain of the Litavka River, the Czech Republic*. Geomorphology 329. 46-57.
24. Kuffner, M., Puschenreiter, M., Wieshammer, G., Gorfer, M., Sessitsch, A., 2008: *Rhizosphere bacteria affect growth and metal uptake of heavy metal accumulating willows*. Plant and Soil 304. 35-44.

25. Leff, T., Stemmer, P., Tyrrell, J., Jog, R., 2018: *Diabetes and Exposure to Environmental Lead (Pb)*. *Toxics* 6. 54-67.
26. Loučka, T., 2014: *Chemie životního prostředí*, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Ústí nad Labem. 164 s.
27. Luhr ., 2015: *Země*, Knižní klub, Praha, 508 s.
28. Mazumder, D. G., 2008: *Chronic arsenic toxicity & human health*. *Indian Journal of Medical Research* 128. 436-447.
29. Mertens et Smolders, 2013: *Zinc*, In: Alloway, B. J. (ed.): *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, *Environmental Pollution* 22. Springer Science + Business Media Dordrecht, Reading, UK. 465-493.
30. MZe, ©2009-2019: portál eAGRI, *Kontaminace půd*, [online] [cit. 2019-04- 22]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/>
31. MŽP et Cenia, 2017: *Zpráva o životním prostředí ve Středočeském kraji 2017*. 49 s.
32. Němeček, J., 2008: *Taxonomický klasifikační systém půd české republiky*, Praha, 95 s.
33. Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., Chambersa, B. J., 2003: *An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales*, *The Science of the Total Environment* 311. 205-219.
34. Ottovo nakladatelství Praha, 2003 a: *Ottova všeobecná encyklopedie: ve dvou svazcích. 1.sv., A-L*. Ottovo nakladatelství, Praha. 735 s.
35. Ottovo nakladatelství Praha, 2003 b: *Ottova všeobecná encyklopedie: ve dvou svazcích. 2.sv., M-Ž*. Ottovo nakladatelství, Praha. 752 s.
36. Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006: *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*. Berlin. 993 s.
37. Petrová, Š., Soudek, P., Vaněk, T., 2013: *Remediace oblastí těžby uranu v české republice*. *Chemické Listy* 107. 283-291.
38. Plášil, J., Sejkora, J., Litochleb J., Škácha, P., 2009: *Výskyt vzácného Ag-Hg sulfidu - imiteritu - v materiálu z haldy dolu Lill (černojamské ložisko), březohorský rudní revír, Česká republika*, *Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddeleni Narodniho Muzea v Praze* 17. 62-68.
39. Quevauviller, P., 1998: *Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standartization*, *Trends in Analytical Chemistry* 17. 289-298.

40. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Luck, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P., 2000: *Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content.* Journal of Environmental Monitoring 2. 228-233.
41. Reeder R. J., Schoonen, M. A. A., Lanzirrotti, A., 2006: *Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability.* Reviews in Mineralogy & Geochemistry 64. 59-113.
42. Samman S., 2007: *Zinc, Nutrition & Dietetics* 64. 131–134.
43. Sářka, M., Kulhavý, J., Klimo, E., 2004: *Variabilita půd, půdotvorných procesů a faktorů,* Pedologické dny 2004, Sborník z konference na téma Pedodiverzita, Roztoky u Křivolátu. 5-11.
44. Seznam.cz, a.s., 2019: *Mapy Seznam ©1996–2019,* [online] [cit. 2019-04- 18]. Dostupné z: <https://mapy.cz/zakladni>
45. Song et al., 2010: *Arabidopsis PCR2 Is a Zinc Exporter Involved in Both Zinc Extrusion and Long-Distance Zinc Transport(W).* Plant Cell [online]., vol. 22, no. 7, s. 2237-52
46. Tang, Y., Shi, L., Zhong, K., Shen, Z., Chen, Y., 2019: *Ectomycorrhizal fungi may not act as a barrier inhibiting host plant absorption of heavy metals.* Chemosphere 215.115-123 .
47. Templeton, A. F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., Van Leeuwen, H. P., Lobinski, R., 2000: *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches.* Pure and Applied Chemistry 72. 1453-1470.
48. Vyhláška č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady), v platném znění
49. Wenzel, W. W., 2013: *Arsenic,* In: Alloway, B. J. (ed.): *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability,* Environmental

Pollution 22. Springer Science + Business Media Dordrecht, Reading, UK. 241-282.

50. Zákon č. 185/2001 Sb., *o odpadech a o změně některých dalších zákonů*, v platném znění
51. Zimmer, D., Baum, C., Leinweber, P., Hrynkiewicz, K., Meissner, R., 2009: *Associated bacteria increase the phytoextraction of cadmium and zinc from a metal-contaminated soil by mycorrhizal willows*. International Journal of Phytoremediation, 11. 200-213.
52. Žák, K., Rohovec, J., a Navrátil, T., 2009: *Fluxes of Heavy Metals from a Highly Polluted Watershed During Flood Events: A Case Study of the Litavka River, Czech Republic*. Water, Air and Soil Pollution, 203. 343-358.