

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



Bakalářská práce

Monitoring půd kontaminovaných kovy a polokovy

Autor bakalářské práce: **Michal Fait**
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.**

© 2021 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Michal Fait

Environmentální vědy
Aplikovaná ekologie

Název práce

Monitoring půd kontaminovaných kovy a polokovy

Název anglicky

Monitoring of soils contaminated with metals and metalloids

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout poznatky ohledně půd kontaminovaných kovy a polokovy, s hlavním zaměřením na kadmium, olovo, zinek a arzen. Shrnuty budou vlastnosti těchto kontaminantů, jejich zdroje, působení na živé organismy a chování v půdním prostředí. Pozornost bude věnována též legislativnímu rámci upravujícímu problematiku půdní kontaminace.

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). Získané výsledky budou následně vzájemně porovnány a diskutovány.

Metodika

1. Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
2. Půdní vzorky z několika 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).
3. 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
kontaminace, 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.
- Nováková, T., Kotková, K., Elznicová, J., Strnad, L., Engel, Z., Matys Grygar, T., 2015. Pollutant dispersal and stability in a severely polluted floodplain: A case study in the Litavka River, Czech Republic. Journal of Geochemical Exploration 156, 131-144.
- 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
2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce
Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.

Garantující pracoviště
Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 1. 3. 2021
prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.
Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 2. 3. 2021
prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.
Děkan

V Praze dne 05. 03. 2021

Prohlašuji, že jsem bakalářskou/závěrečnou práci na téma:

Monitoring půd kontaminovaných kovy a polokovy vypracoval samostatně a citoval jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použil a které jsem rovněž uvedl na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů. Jsem si vědom, že na moji bakalářskou/závěrečnou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla. Jsem si vědom, že odevzdáním bakalářské/závěrečné práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne 30. března 2021

.....
(podpis autora práce)

Poděkování

Rád bych touto cestou velice poděkoval vedoucí práce Ing. Zuzaně Vaňkové, Ph.D. za její cenné rady, nikdy nekončící trpělivost, ochotu a odborný dohled, díky kterému se mi podařilo tuto práci dokončit. Dále bych rád poděkoval své partnerce a rodině za jejich podporu.

Monitoring půd kontaminovaných kovy a polokovy

Abstrakt: Tato bakalářská práce pojednává o aktuální a závažné problematice kontaminace půd kovy a polokovy. Práce je zaměřena na rizikové prvky Cd, As, Pb a Zn. Cd, Pb a As patří mezi neesenciální prvky, zatímco Zn je esenciální kov, a proto je v organismech do jisté míry potřebný. Spolu s výzkumem toxických prvků byla snaha o stanovení přijatelného maximálního množství těchto rizikových prvků v půdě, a tak začaly vznikat právní normy a legislativní úpravy, které nejen maximální množství rizikových prvků stanovují. Pro stanovení obsahu a frakcionace rizikových prvků v půdě vznikly jednoduché a sekvenční chemické extrakční postupy. „Pseudo-celkové“ množství daných rizikových prvků je extrahováno lučavkou královskou, která je použita i pro stanovení limitů daných zákonem. Tato extrakce není absolutní, jelikož lučavka královská nerozpouští některé pevně vázané sloučeniny a křemičitanové fáze. Ke stanovení obsahu rizikových prvků v různých frakcích lišících se svou vazbou, mobilitou a dostupností v půdě, se používají rozličná extrakční činidla. Standardizovaným sekvenčním extrakčním postupem je tzv. BCR sekvenční extrakce, která rozděluje kovy v půdě do 4 operativně definovaných frakcí. V rámci experimentální části byly analyzovány vzorky půdy odebrané na Příbramsku, kde je vlivem antropogenních činností kontaminace rizikovými prvky velmi vysoká. U vzorků bylo stanoveno pH, pseudo-celkový obsah rizikových prvků (extrakce lučavkou královskou) a byla provedena jednoduchá (0,01M CaCl₂) a sekvenční (BCR) extrakce. Půdní prostředí bylo naměřeno jako kyselé při použití činidla KCl. Bylo zjištěno, že na vybrané lokalitě u říčky Litavky jsou „pseudo-celkové“ limity několikanásobně překročeny, a to obzvláště u zinku a olova. Jako nejrizikovější prvek na dané lokalitě se jeví Zn, který je nejmobilnější a je zastoupen nejvíce ze sledovaných prvků v nejmobilnějších frakcích (vyměnitelná frakce a frakce extrahovatelná 0,01M CaCl₂), ačkoli jeho toxicita není tak vysoká jako u zbylých prvků As, Pb a Cd. Nejdostupnějšími prvky, na základě extrakce 0,01 M CaCl₂, jsou Cd a Zn. Pb, které vykazuje podobné „pseudo-celkové“ obsahy jako zinek, je zastoupeno nejvíce ve vazbě s oxidy železa a manganu. Autor práce se domnívá, že je velice důležité nadále monitorovat rizikové prvky v půdním prostředí. Současně je nutné vyvíjet nové technologie, jež budou zabraňovat dalšímu šíření těchto prvků.

Klíčová slova: kontaminace, olovo, kadmium, zinek, arzen

Monitoring of soils contaminated with metals and metalloids

Abstract: This bachelor's thesis deals with the current and serious issue of the contamination of soils with metals and metalloids. This thesis focuses on risk elements of Cd, As, Pb and Zn. Among them, Cd, Pb, and As belong to non-essential elements, while Zn is an essential metal and is, therefore, to some extent needed in organisms. With the research of toxic elements, efforts were made to establish a maximum acceptable amount of these risk elements in the soil, thus allowing norms and legislation to be established, which set the maximum amount of risk elements. Simple and sequential chemical extraction procedures were developed to determine the content and fractionation of risk elements in the soil. The "pseudo-total" amount of the risk elements in question is extracted by the *aqua regia*, which is also used to set the limits set by law. This extraction is not absolute since *aqua regia* does not dissolve some tightly bound compounds and siliceous phases. Various extraction agents are used to determine the content of risk elements in various fractions differing in their bond, mobility, and availability in the soil. The standardized sequential extraction process, the so-called BCR sequential extraction, divides the metals in soil into 4 operationally defined fractions. Within the experimental part, soil samples collected in the Příbram region were analysed. In this area, the contamination with risk elements is very high due to anthropogenic activities. Soil pH was determined within the samples, and the pseudo-total content of risk elements (*aqua regia* extraction) was determined, and simple (0.01M CaCl₂) and sequential (BCR) extraction were performed. The resulting soil pH was acidic using the reagent KCl. It was found that at the selected site near the Litavka river, the "pseudo-total" limits are exceeded several times, especially for Zn and Pb. The riskiest element on the site appears to be Zn, which is the most mobile and the most abundant element in the most mobile fractions (exchangeable fraction and fraction extractable with 0.01M CaCl₂). However, its toxicity is not as high as that of the remaining elements such as As, Pb, or Cd. Relatively the most available elements, based on the extraction of 0.01 M CaCl₂, are Cd and Zn. The biggest portion of Pb, which exhibits similar "pseudo-total" content as the Zn, is associated with the Fe and Mn oxides. The author of the thesis believes that it is very important to continue to monitor risk elements in the

soil environment. At the same time, new technologies need to be developed to prevent the further spread of these elements.

Keywords: contamination, lead, cadmium, zinc, arsenic

Obsah

Seznam obrázků

Seznam tabulek

1. Úvod.....	1
2. Cíle práce.....	2
3. Literární rešerše.....	3
3.1 Kovy a polokovy	3
3.1.1 Kadmium	3
3.1.2 Olovo.....	4
3.1.3 Zinek.....	4
3.1.4 Arzen	4
3.2 Vliv toxických kovů a polokovů na lidské zdraví.....	5
3.2.1 Kadmium a jeho toxicita	5
3.2.2 Olovo a jeho toxicita	6
3.2.3 Zinek a jeho toxicita.....	6
3.2.4 Arzen a jeho toxicita	7
3.3 Vlastnosti kovů a polokovů v půdách.....	7
3.3.1 Kadmium v půdě.....	8
3.3.2 Olovo v půdě.....	8
3.3.3 Zinek v půdě	9
3.3.4 Arzen v půdě.....	9
3.4 Legislativní úprava	10
3.5 Extrakční metody	12
3.5.1 Jednokroková extrakce.....	13
3.5.2 „Pseudo“ celková extrakce	13
3.5.3 Sekvenční extrakce	13
3.5.3.1 Vyměnitelná frakce.....	14
3.5.3.2 Acido-rozpustná fáze	15
3.5.3.3 Redukovatelná frakce	15
3.5.3.4 Oxidovatelná frakce.....	17
3.5.3.5 Reziduální frakce.....	17
3.5.4 BCR.....	17
3.6 pH	18
4. Experimentální část	20
4.1 Studijní oblast.....	20
4.2 Místo odběru vzorků.....	22

4.3 Metodika	23
4.4 Výsledky	25
4.4.1 pH	25
4.4.2 Výsledky extrakce lučavkou královskou.....	26
4.4.3 Výsledky extrakce 0.01 M CaCl ₂	27
4.4.4 Výsledky sekvenční extrakce	28
4.4.5 Reziduální frakce	32
4.5 Diskuze	33
5. Závěr.....	36
Seznam použitých zdrojů.....	37

Seznam obrázků:

Obrázek 1: Situační mapa (Saga GIS 2021)

Obrázek 2: Místo zájmu (mapy.cz upravil Fait 2021)

Obrázek 3: Aluvium řeky Litavky s vyznačenými vzorkovacími lokalitami

(mapy.cz upravil Fait 2021)

Obrázek 4: Relativní zastoupení As v jednotlivých krocích sekvenční extrakce

(průměry lokalit a horizontů)

Obrázek 5: Relativní zastoupení Cd v jednotlivých krocích sekvenční extrakce

(průměry lokalit a horizontů)

Obrázek 6: Relativní zastoupení Pb v jednotlivých krocích sekvenční extrakce

(průměry lokalit a horizontů)

Obrázek 7: Relativní zastoupení Zn v jednotlivých krocích sekvenční extrakce

(průměry lokalit a horizontů)

Seznam tabulek:

Tabulka 1: Maximální obsah rizikových prvků mg/kg při extrakci lučavkou královskou (Vyhláška 437/2016 Sb.)

Tabulka 2: Maximální obsah rizikových prvků v půdě, na kterou má být použit sediment při extrakci lučavkou královskou (Vyhláška 257/2009 Sb.)

Tabulka 3: Činidla používaná pro stanovení vyměnitelné frakce (Gleyzes et al. 2002)

Tabulka 4: Činidla používaná pro extrakci acido-rozpustné fáze (Gleyzes et al. 2002)

Tabulka 5: Činidla používaná pro extrakci redukovatelné frakce (Gleyzes et al. 2002)

Tabulka 6: protokol BCR sekvenční extrakce (Gleyzes et al. 2002)

Tabulka 7: Kritéria pro hodnocení půdní reakce výměnné (příloha č. 3 k vyhl. č. 275/1998, ve znění pozdějších předpisů)

Tabulka 8: pH

Tabulka 9: Obsah rizikových prvků stanovený extrakcí lučavkou královskou v mg/kg

Tabulka 10: Obsah rizikových prvků při extrakci 0,01 M CaCl₂ v mg/kg (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

Tabulka 11: Obsah kovů ve vyměnitelné frakci (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

Tabulka 12: Obsah kovů v redukovatelné frakci (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

Tabulka 13: Obsah kovů v oxidovatelné frakci (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

Tabulka 14: Obsah kovů v reziduální frakci („Pseudo-celková“ extrakce - (SE1+SE2+SE3))

1. Úvod

Půda je od pradávna nedílnou součástí našich životů. Dalo by se říct, že tato malá vrstva naší planety je úzce spjata s veškerým životem. Co z půdy vyrosté je prostřednictvím potravních řetězců distribuováno nejen k člověku. Některé prvky, ukryté hluboko pod zemí, se vlivem stále se rozvíjející těžby a zpracování rud začaly dostávat více a více do ekosystémů naší planety. S následným rozvojem průmyslu začala značně stoupat poptávka po rychle se rozvíjejících technologiích, využívajících rizikové prvky. V důsledku této průmyslové revoluce, která má za následek značný dopad na životní prostředí, se začaly mimo jiné objevovat i následné intoxikace člověka. Obrovský rozmach energetiky, těžby a zpracování rud směřovaly ruku v ruce k značnému růstu škodlivých emisí a zatížení půdního prostředí vlivem kontaminantů. Například využívání olova jako aditiva do benzínu rozšířilo tento prvek prakticky po celé planetě. Je skvělé, že se státy snaží snížit emise rizikových prvků a technologický pokrok v zachytávání škodlivin zaznamenal velký růst, ale co se jednou vypustilo do ekosystémů, jen tak samo nezmizí.

Trochu se zdá, jako by lidstvo spíš experimentovalo a následně se snažilo uhasit velký požár, než aby dělalo více uvážené kroky s velkým ohledem na to, co nám dává život a bez čeho bychom ani nedokázali žít.

Problematika kontaminace půdy je v tomto ohledu velice významná, neboť zvýšený obsah rizikových prvků v půdním prostředí může vést k závažným rizikům, jako jsou ohrožení zdraví člověka, nadměrná zátěž potravního řetězce, značné snížení růstu rostlin, změna kvality podzemních i povrchových vod a v neposlední řadě může též značně ovlivnit celé půdní společenství (Vácha 2019).

2. Cíle práce

Cílem bakalářské práce je prostřednictvím literární rešerše objasnit problematiku týkající se půd kontaminovaných kovy a polokovy, se zaměřením na chování čtyř rizikových prvků, tj. kadmia, olova, zinku a arzenu (Cd, Pb, Zn, As). Shrnuty budou základní charakteristiky těchto kontaminantů, jejich zdroje, vlivy na živé organismy, případná toxicita pro člověka a údaje o chování těchto prvků v půdním prostředí. Pozornost bude dále věnována legislativnímu rámci, jež upravuje problematiku půdní kontaminace. Též budou popsány chemické extrakční postupy ke stanovení obsahu rizikových prvků v půdě.

V experimentální části bakalářské práce bude v první řadě popsáno zájmové území a nastíněna historie této oblasti s ohledem na činnosti člověka, které mají za následek značné dopady na životní prostředí, respektive na zde řešenou problematiku kontaminace půd kovy a polokovy. Následně budou objasněny metodické postupy odběru a zpracování vzorků půdy z aluvia řeky Litavky, a to s ohledem na pH, „pseudo-celkový“ obsah (rozklad lučavkou královskou) a frakcionaci (metoda jednoduché a sekvenční extrakce) rizikových prvků. Získané výsledky budou porovnány s povolenými limity a bude zjištěna jejich míra překročení. Dále budou srovnány obsahy daných rizikových prvků v jednotlivých frakcích. Komplexní výsledky budou shrnuty a diskutovány.

3. Literární rešerše

3.1 Kovy a polokovy

Jako kov je členěno asi 80 prvků periodické tabulky (Kafka et Punčochářová 2002) a jak vyplývá z periodické tabulky prvků, tak polokovů je 9. Z kovů je asi 30 tradičně označováno jako těžké. Termíny těžké kovy a toxické kovy jsou často zaměňovány. Oba názvy se používají pro označení kovů, které jsou nějakým způsobem škodlivé nebo představují určité riziko pro živé organismy. Těžkými kovy se označují kovy, jejichž specifická hmotnost je vyšší než 5 g na cm³. Toxické kovy jsou ty, které jsou při určitých koncentracích škodlivé pro organismy a životní prostředí. Dále v textu jsou pak označovány jako toxické nebo rizikové. Jako stopové kovy se označují ty kovy, které jsou zastoupeny v organismech nebo životním prostředí ve velmi nízkých koncentracích (stopových koncentracích), řádově v jednotkách ppm (parts per milion). V lidském těle se jedná například o zinek, chrom a železo (Kafka et Punčochářová 2002). Všeobecně jsou kovy kujné, lesklé a tažné. Vedou elektrický proud a teplo. Polokovy mají vlastnosti z části kovů a z části nekovů (Blažek et Fabini 2005). Tato bakalářská práce bude nadále zaměřena především na kadmium, olovo, zinek a arsen.

3.1.1 Kadmium

Kadmium (⁴⁸Cd) bylo objeveno v roce 1817 F. Stromeyerem. Jedná se o měkký kov stříbritého lesku. Jeho obsah v zemské kůře je 0,16 ppm. Kadmium se nachází ve vzácném minerálu greenockitu (CdS), který obsahuje až 78% kadmia. Zdrojem kadmia jsou však zinkové rudy, ve kterých je okolo 0,2 až 0,4% kadmia. Kadmium se používá hlavně do ochranných povlaků, do bateriových článků a jako stabilizátor na ochranu PVC před degradací. Vzhledem k jeho toxicitě jeho použití není významnější. Oproti ostatním prvkům vyčnívá kadmium nízkým bodem varu i tání. Teplota varu je u kadmia 765 °C a teplota tání 320 °C. V přírodě se kadmium vyskytuje jako 8 přírodních izotopů (¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd, ¹¹⁴Cd a ¹¹⁶Cd) (Greenwood et Earnshaw 1993).

3.1.2 Olovo

Olovo (${}_{82}\text{Pb}$) patří společně s cínem k nejdéle známým prvkům. Bylo používáno již v Egyptě 7000 př. n. l. ke glazování keramiky. Olovo bylo hojně používáno Římany k rozvodu vody. Z kovů spojovaných s toxicitou patří olovo v zemské kůře mezi nejrozšířenější (13 ppm). Olovo se nejvíce nachází v minerálu zvaném galenit (PbS), dalšími minerály obsahujícími olovo jsou například anglesit (PbSO_4), cerusit (PbCO_3) nebo pyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). Olovo se nachází ve 4 izotopech (${}^{204}\text{Pb}$, ${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ a ${}^{208}\text{Pb}$). Olovo je modrošedý kujný kov, který má bod tání $327\text{ }^\circ\text{C}$ a bod varu $1751\text{ }^\circ\text{C}$ (Greenwood et Earnshaw 1993).

3.1.3 Zinek

Zinek (${}_{30}\text{Zn}$) je přítomen v zemské kůře v koncentraci 76 ppm. Zinek se získával redukcí oxidu zinečnatého při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a vyšší za nepřítomnosti vzduchu. Toto se podařilo poprvé pravděpodobně v Indii ve 13. století, odkud se tato znalost přenesla do Číny. V Evropě se začal vyrábět zinek až v 18. století, a to v Anglii. Rudy obsahující zinek jsou například sfarelit (ZnS), kalamín (smithsonit) (ZnCO_3) nebo hemimorfit a franklinit (Greenwood et Earnshaw 1993). Zinek je vcelku měkký kov mající namodralou barvu. Je hojně využíván při tvorbě průmyslových slitin. Nejvíce známá slitina je mosaz, což je slitina zinku s mědí. Zinek je esenciální kov, tudíž je v určité nízké koncentraci nezbytný pro organismy (Kafka et Punčochářová 2002). Zinek se vyskytuje v pěti stabilních izotopech (${}^{64}\text{Zn}$, ${}^{66}\text{Zn}$, ${}^{67}\text{Zn}$, ${}^{68}\text{Zn}$ a ${}^{70}\text{Zn}$). Teplota tání zinku je $419,5\text{ }^\circ\text{C}$ a teplota varu je $907\text{ }^\circ\text{C}$ (Greenwood et Earnshaw 1993).

3.1.4 Arzen

Arzen (${}_{33}\text{As}$) - tento polokov je zastoupen v zemské kůře v koncentraci 1,8 ppm. Sloučeniny arzenu byly známy již od 5. stol. př. n. l. Izolování elementárního arzenu zahříváním auripigmentu (As_2S_3) s mýdlem je připisováno Albertu Magnusovi ve 12. století. Arzen se nachází v mnoha minerálech, ale v malém množství byl nalezen i ve volném stavu. Některé minerály arzenu jsou například

realgar (As_4S_4), výše zmíněný auripigment (As_2S_3), arzenolit (As_2O_3), loellingit (FeAs_2), safflorit (CoAs), smaltin (CoAs_2), nikelin (NiAs) a další. Kovový arzen se získává tavením loellingitu (FeAs_2) při $700\text{ }^\circ\text{C}$ bez přístupu vzduchu. Arzen se nejčastěji vyskytuje jako šedá krystalická látka. Arzen má jeden stabilní izotop, a to ^{75}As . Sloučeniny arzenu se používají v zemědělství jako herbicidy. Nejen elementární arzen je toxický, ale skoro všechny jeho sloučeniny, i proto se v lékařství přestává používat (Greenwood et Earnshaw 1993). Používá se jako aditivum do skla, jako ochranný prostředek na dřevo a při zpracování rud (Kafka et Punčochářová 2002).

3.2 Vliv toxických kovů a polokovů na lidské zdraví

Od dob, kdy se začalo hojně využívat kovů, polokovů a jejich sloučenin převážně v průmyslu, se také začala projevovat toxicita některých kovů. Životní prostředí je kontaminováno především výrobou kovů, a to tím spíše, že v některých rudách je kovu relativně málo. Při zpracování polymetalických rud, které obsahují obvykle olovo, zinek, měď, ale také arzen, antimon, kadmium, thallium, gallium a další kovy, se tyto prvky koncentrují v meziproduktech a odpadech závodů, a tím se dostávají do ovzduší, odpadních vod a následně i do vod podzemních (Bencko et al. 1995).

3.2.1 Kadmium a jeho toxicita

Kadmium má tendenci k akumulaci v těle, a to hlavně v ledvinách, játrech a dlouhých kostech. Letální dávka tohoto prvku je u člověka 350-8900 mg. Dávka, která nemá vliv na zdraví, je odhadována na 3 mg kadmia. Při akutní otravě jsou hlavními symptomy nauzea (pocit na zvracení), zvracení, průjem, křeče trávicího ústrojí, bolesti hlavy, ztráta tekutin, selhání ledvin, plic, srdce a smrt. Při dlouhodobém vystavení vlivu kadmia při inhalaci nebo při požití dojde jako první k poškození ledvin, jakožto kritického orgánu. Tubulární proteinurie (ztráta proteinu) je hlavním příznakem při dlouhodobém vystavení kadmiumu a přetrvává i při přerušení expozice kadmiumem (Bencko et al. 1995). Nutno podotknout, že kouření též významně zvyšuje obsah kadmia v těle. Jedna cigareta znamená příjem zhruba 0,1-0,2 μg

kadmia. V krvi kuřáků je 1,4-4,5 $\mu\text{g Cd/l}$, kdežto u nekuřáků 0,2-0,8 $\mu\text{g Cd/l}$. Kadmium, respektive jeho část, která cirkuluje v těle, je vylučována močí, stolicí, potem a mlékem. Množství kadmia v organismu se dá sledovat v krvi, moči a vlasech (Státní zdravotní ústav 2004).

3.2.2 Olovo a jeho toxicita

Olovo se v organismu ukládá v měkkých tkáních a v krvi, při dlouhodobé expozici se olovo ukládá v kostech. Jako u všech ostatních látek se do těla dostává inhalací nebo požitím. Olovo proniká placentou. V tomto smyslu byly provedeny výzkumy, které potvrdily, že v těle matky se nachází stejné množství olova jako u plodu (Bencko et al. 1995). Velmi rizikovou skupinou jsou děti do 6 ti let, které při expozici olovem vykazují pomalejší fyzický a mentální vývoj. Olovo má vliv na centrální nervový systém, hlavně u dětí poškozuje mozek (encefalopatie) a způsobuje poruchy chování. Olovo dále způsobuje chudokrevnost, má vliv na ledviny, imunitu a kardiovaskulární systém (Státní zdravotní ústav 2004). Akutní otrava je především při požití, a proto je postiženo především trávicí ústrojí. Příznaky akutní otravy jsou nechutenství, dyspepsie (porucha trávení), kolikovitě záchvaty. Při chronické otravě se příznaky projevují plíživě. Postupně přichází malátnost, únava, nespavost, nechutenství, zácpa, bledost, šedý lem kolem dásní. Denní příjem tohoto kovu se odhaduje na 28-38 μg . Olovo se vylučuje stolicí, poněkud více močí (75-80 %) a následně vlasy, nehty a potem. U člověka vážícího 70 kg se obsah olova odhaduje na 100-400 mg (Bencko et al. 1995).

3.2.3 Zinek a jeho toxicita

Jak už bylo zmíněno, zinek je esenciální kov, a proto je potřebný v organismu. Zinek je součástí asi 200 enzymů. Je obsažen v inzulinu a podílí se na syntéze proteinů. Nedostatek zinku má vliv na poruchy imunitního systému, zhoršené hojení, psychomotorické a kožní změny (Státní zdravotní ústav 2004). Zinek se u člověka nejvíce hromadí v játrech. Hlavní vylučovací cestou je stolice. Toxicky se zinek projevuje při inhalaci par a prachu kovového zinku a oxidu zinečnatého (horečka slévačů). Provází jí bolest hlavy, malátnost, sucho v ústech,

škrábání v krku, bolesti na prsou, později zimnice a vysoká teplota. Horečka slévačů nevzniká, pokud se nepřekročí hranice koncentrace zinku ve vzduchu $15 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Toxické účinky po konzumaci zinku nejsou popisovány. U člověka nebyla popsána chronická otrava. Průměrný příjem zinku je 5 až 22 mg za den (Bencko et al. 1995).

3.2.4 Arzen a jeho toxicita

Arzen začíná být toxický pro organismus člověka od dávky 30-50 mg a smrtelná dávka pro dospělého člověka je 200-300 mg (Bencko et al. 1995). Arzen se ukládá v játrech a ledvinách. Prostupuje placentou, tudíž může poškodit plod. Kumuluje se ve vlasech, nehtech a kůži. Charakteristické pro otravu arzenem jsou česnekový zápach z úst a šedozelené zbarvení kůže. Akutní otrava arzenem bývá provázena závratěmi, bolestmi hlavy, zažívacími potížemi, které mohou vyvolat až smrt (Kafka et Punčochářová 2002). Příznaky chronické otravy u arzenu jsou změny na kůži a sliznici, změny hematologické a neurologické. Dále slinění, trávicí obtíže, koliky, může také poškodit zrak. Arzen se vylučuje stolicí, ale ponejvíce močí. Po sedmi dnech vylučování množství arzenu silně klesá (Bencko et al. 1995).

3.3 Vlastnosti kovů a polokovů v půdách

Oproti vodě a vzduchu je půda velmi odlišné medium. Zatímco ve vodě a vzduchu je mobilita látek velmi výrazná, tak v samotné půdě se látky moc nepohybují, což způsobuje kumulaci toxických kovů v půdě. Do půdy se toxické kovy dostávají imisemi, hlavně při spalovacích procesech, odpadními vodami z těžby a zpracování rud, používáním nevhodných hnojiv nebo čistírenskými kaly. Kontaminace půd je v podstatě překročení přírodního pozadí. S tímto je trochu problém, neboť například obsah kadmia se liší podle mateční horniny (Cibulka et al. 1991). Pro lepší zhodnocení toxicity a rizik je vhodné testovat nejen samotnou půdu, ale i vhodné organismy. Nejvhodnější se zdají být žížaly, které jsou velmi rozšířené a jsou citlivé na půdní znečištění toxickými kovy (Stachurová et Sezimová 2019). Toxické kovy, které se dostanou vlivem člověka až do půdy, se v ní mohou nacházet i za tisíc let. Proto je kumulace toxických kovů v půdě takový problém, neboť mohou ovlivňovat ekosystémy po řadu let a skrze faunu a floru se mohou dostat i do

potravního řetězce člověka. V České republice je míst s vysokým výskytem rizikových prvků hned několik. Kontaminací půdy z důlní činnosti je poznamenáno okolí Kutné Hory. Kontaminovaná půda toxickými kovy je také na severu Čech, kde probíhá těžba hnědého uhlí. Jednou z nejvíce postižených lokalit je Příbramsko, kde probíhala těžba a zpracování nejen olova. Vysoké koncentrace toxických prvků se nachází v naplaveninách v okolí říčky Litavky, kde byly kdysi soustředěny proplachovny rud (Tlustoš et al. 2007).

3.3.1 Kadmium v půdě

U kadmia oproti organickým polutantům nedochází k degradaci, a proto představuje z časového hlediska velkou hrozbu. V půdě se kadmium vyskytuje v různých formách, a proto se liší obsah kadmia v různých typech půd. Množství, které nepůsobí toxicky, bylo stanoveno na $6 \mu\text{g Cd g}^{-1}$ (Cibulka et al. 1991). Celkový obsah rizikového prvku je součtem prvku v matečné hornině a množství prvku v důsledku antropogenní činnosti člověka. V půdě je jeho zastoupení $0,1 - 1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$. Chování kadmia je přímo závislé na pH půdy. Obecně je kadmium sorbováno v půdě lépe při vyšším pH půdy. Kadmium se koncentruje nejvíce v sedimentech a nachází se více tam, kde je obsažen i fosfor, síra a uhlík. Koncentrace kadmia v nekontaminované půdě se zvyšuje s klesajícím zastoupením písčité frakce, protože Cd je spojeno s jemnějšími částicemi. Přírozená vysoká koncentrace kadmia se může také nacházet v půdách pocházejících z břidlic a v organických půdách. Velmi vysoké koncentrace tohoto prvku se nachází na Jamajce, kde je průměrná hodnota 4 mg Cd kg^{-1} (Alloway 2010).

3.3.2 Olovo v půdě

Olovo se nejvíce kumuluje na povrchu půd a do spodnějších vrstev mnoho neproniká. Nejčastějšími formami olova v půdě jsou uhličitán olovnatý a síran olovnatý. Olovo často vytváří komplexy s nerozpustnými organickými látkami, které stabilizují tento prvek v humusových půdách. S množstvím PO_4^{3-} se snižuje rozpustnost olova. Rozpustnost olova se snižuje zvýšením pH půdy (Cibulka et al. 1991). V kontinentální kůře je odhadovaná koncentrace tohoto prvku 17 mg Pb kg^{-1} .

Břidlice a černé břidlice mají obecně větší obsah olova než písčité půdy. S rostoucím zastoupením křemíku v křemičitých horninách se obsah olova zvyšuje. Nejvíce olovo v půdách pochází z atmosférické depozice. Některé sloučeniny olova jsou těkavé, a proto dochází k imisím tohoto prvku při vysokoteplotních procesech. Po průmyslové revoluci byly emise tak vysoké, že se olovo vyskytuje v ledu až v Grónsku a Antarktidě (Alloway 2010).

3.3.3 Zinek v půdě

Zinek se nachází ve všech půdách v množství 10-100 mg Zn kg⁻¹. Jeho množství se značně liší, v čedičových horninách je zinku poměrně dost, v horninách bohatých na oxid křemičitý je zastoupen poměrně méně. Zastoupení zinku v sedimentech je převážně určeno množstvím zinku ve zvětralých a vyvěřelých horninách. Naopak v písčitých půdách je zinku podstatně méně. V jílech a břidlicích je zastoupení zinku 100 mg Zn kg⁻¹ a v černé břidlici dokonce až 1500 mg Zn kg⁻¹. Obecně se fixace zinku v půdě zvyšuje s rostoucím pH. Půda je kontaminována Zn v důsledku hutního průmyslu, atmosférickou depozicí hutěmi či aplikací čistírenských kalů na zemědělské půdy. Historicky neexistuje případ akutní otravy potravním řetězcem, spíše je zinku v půdách málo. Odhaduje se, že na světě je asi jedna třetina zemědělských půd s nedostačujícím obsahem zinku. Největší ložiska zinku se vyskytují v Číně, Kanadě, USA, Austrálii a Peru (Alloway 2010).

3.3.4 Arzen v půdě

Přirozené množství arzenu v půdě se pohybuje okolo 0,009–1,5 mg As kg⁻¹. Za půdy kontaminované arzenem se považují hodnoty nad 1,5 mg As kg⁻¹ (Soudek et al. 2006). Fosfáty, břidlice a jíly obsahují zvýšené množství arzenu, zatímco písčité půdy, vyvěřelé horniny a vápence obsahují nižší koncentrace (Alloway 2010). Narozdíl od většiny rizikových prvků je mobilita arzenu velmi malá, závislá na pH prostředí. Oproti kadmii, olovu a zinku sorpce arzenu stoupá při snižujícím se pH. Mobilita arzenu v půdě je nižší než u kadmia a zinku. Hnojení fosforem zvyšuje mobilitu tohoto prvku (Tlustoš et al. 2007). Do půdy se vlivem člověka arzen dostává především ze spalování fosilních paliv, z těžby a zpracování kovů. Arzen se používá

ve sklářském průmyslu a je hojně obsažen v elektrárenských popílcích (Soudek et al. 2006).

3.4 Legislativní úprava

Spolu s výzkumem toxických kovů a polokovů byla snaha o sjednocení metodiky monitoringu a stanovení přijatelného množství toxických kovů a polokovů v půdách. Začaly vznikat právní úpravy a normy, které tuto problematiku řeší.

Vzhledem k velké roztržitosti právních předpisů v této oblasti, respektive velkému množství samostatných vyhlášek, ve kterých se bylo velice těžké orientovat, vyvstala potřeba tuto oblast sjednotit tak, aby byla více přehledná a srozumitelná. Proto byl přijat nový zákon, který je pro řešenou problematiku stěžejní, a to zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech, v platném znění, který nabyl účinnosti dne 1. ledna 2021. Tento zákon měl mimo jiné za úkol zrušit stávající množství vyhlášek, a proto je v současné době nutné vydat nové prováděcí předpisy. Tímto novým zákonem byly zrušena vyhláška č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, vyhláška č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě (dále jen „kalová vyhláška“), vyhláška č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady, vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a další vyhlášky týkající se oblasti komunálních odpadů, nakládání s nimi a jejich přepravy. Namísto zrušených vyhlášek je nově k dispozici vyhláška č. 8/2021 Sb., o Katalogu odpadů a posuzování vlastností odpadů, která je účinná od 27. ledna 2021. Dále má vstoupit v platnost vyhláška nová o podrobnostech nakládání s odpady, která má oblasti z dosavadních vyhlášek sjednocovat v jednom dokumentu. Nepodařilo se však novou vyhlášku o podrobnostech nakládání s odpady předložit společně s novým zákonem o odpadech, a proto je nutné konstatovat (stav ke dni 17. února 2021), že v dané oblasti nejsou vyjma uvedeného Katalogu odpadů žádné platné prováděcí předpisy, jež by konkretizovaly nový zákon o odpadech.

Zmíněná zrušená kalová vyhláška je pro hodnocení kontaminace půdy velmi důležitá, neboť stanovuje mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků a

látek v půdě (viz. Tabulka 1 níže), a určuje maximální hodnoty obsahu rizikových látek v kalech z čistíren odpadních vod, pokud jsou tyto aplikovány na zemědělskou půdu. Tyto mezní obsahy rizikových látek budou nově uvedeny v přílohách k očekávané vyhlášce o podrobnostech nakládání s odpady, která je v současné chvíli ve fázi mezirezortního připomínkového řízení. Z návrhu nové vyhlášky a její důvodové zprávy jednoznačně vyplývá, že uvedené hodnoty v těchto tabulkách zůstanou nepozměněny. Vyhláška dále definuje metody odběru vzorků, analýz a metod pro mikrobiologická stanovení. Pro účely této práce je důležitý ukazatel kvality půdy, stanovující její pH, podrobnou metodiku k tomuto obsahuje norma ČSN ISO 10390 a ukazatel kvality půdy v rámci přípravy vzorků pro fyzikálně-chemické rozboru, jež upravuje norma ČSN ISO 11464. Tato vyhláška má také za úkol implementovat řadu unijních předpisů, konkrétně se jedná o šest směrnic a tři nařízení.

Tabulka 1: Maximální obsah rizikových prvků mg/kg při extrakci lučavkou královskou (Vyhláška 437/2016 Sb.)

Obsahy prvků určené extrakcí lučavkou královskou v mg/kg, kromě Hg(celkově)											
Prvek	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Be	Co	V
Běžné půdy	20	0,5	90	60	0,3	50	60	120	2	30	130
Lehké půdy	15	0,4	55	45	0,3	45	55	105	1,5	20	120

Dalším neméně důležitým právním předpisem v oblasti hodnocení kontaminace půd je zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (dále jen „zákon o hnojivech“). Tento zákon provádí vyhláška Ministerstva zemědělství a Ministerstva životního prostředí č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě. Vyhláška stanovuje způsob používání sedimentů na zemědělské půdě, vedení jejich evidence, mezní hodnoty rizikových prvků a látek v půdě, na kterou má být sediment použit, nároky na fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti sedimentu, metody rozboru půdy a sedimentů a jednotlivé metody sběru vzorků (§ 1 této vyhlášky). Limitní hodnoty rizikových prvků a rizikových látek v půdě, na kterou má být sediment použit, jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Maximální obsah rizikových prvků v půdě, na kterou má být použit sediment při extrakci lučavkou královskou (Vyhláška 257/2009 Sb.)

Obsahy prvků určené extrakcí lučavkou královskou v mg/kg, kromě Hg (celkově)											
Prvek	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Běžné půdy	20	2	0,5	30	90	60	0,3	50	60	130	120
Lehké půdy	15	1,5	0,4	20	55	45	0,3	45	55	120	105

V neposlední řadě lze zmínit zákon č. 334/1992 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu, který v podrobnostech provádí vyhláška č. 271/2019 Sb., o stanovení postupů k zajištění ochrany zemědělského půdního fondu a zákon č. 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a o její nápravě, který provádí vyhláška č. 17/2009 Sb., o zajišťování a nápravě ekologické újmy na půdě. Tato vyhláška upravuje problematiku posuzování rizik znečištění půdy pro lidské zdraví a vymezuje cíle nápravných opatření.

3.5 Extrakční metody

Extrakce je dělení dané složky na dvě části, které jsou mezi sebou nemísitelné, a to část pevnou a kapalnou nebo kapalnou a kapalnou fází. Při extrakci je důležité použíté činidlo, které je zodpovědné za extrakci prvků. Proto je při extrakci zcela zásadní volba správného činidla a znalost interakcí mezi rozpouštědly a látkami, které chceme selektivně extrahovat (Churáček et al. 1990). Se zvyšujícím se zájmem o posouzení biologicky dostupných kovů a jejich pohybu v životním prostředí začaly být výsledky analýz ovlivněny velkým nárůstem extrakčních postupů. Významnost výsledků tím začala být vysoce závislá na zvoleném extrakčním protokolu. Vyvstala proto snaha sjednotit tyto postupy, aby se daly celosvětově porovnávat a měly vypovídající hodnotu (Rauret et al. 2000). Klasifikace analytů ze vzorků se nazývá frakcionace, což je rozdělení analytů podle fyzikálních nebo chemických vlastností, čímž definuje půdní fáze spojené se stopovými kovy. Chemická frakcionace je založená na rozpouštědlech, která jsou buď selektivní pro danou fázi nebo selektivní v procesu rozpouštění (Hooda 2010).

3.5.1 Jednokroková extrakce

Dříve používané metody extrakce zahrnují obvykle jednu fázi, a i když jsou tyto metody rychlé a jednoduché, tak je u nich obtížné najít vhodné specifické činidlo (Tessier et al. 1979). Jednokroková extrakce tak zahrnuje pouze jednu fázi, a proto je podle použitého činidla zaměřená na různé frakce. K extrakci stopových kovů, převážně slabě vázaných elektrostatickými interakcemi na povrchu půd, se nejvíce používají neutrální soli (Hooda 2010). Použití chloridu vápenatého (0.01 M CaCl_2) nejlépe simuluje dostupnost rizikových prvků a stanovuje teoretické množství „bio-dostupného“ kontaminantu pro rostliny (Tremlová et al. 2010). Zředěné kyselé extrahovatelné kovy posuzují geochemicky aktivní frakci. Tato frakce je náchylná na chemické interakce s půdními pevnými látkami. Slabé kyseliny částečně rozpouští stopové prvky vázané v uhličitanech, organické hmotě a oxidy železa a manganu. Jako činidlo se používá například kyselina dusičná nebo kyselina octová. Pro „celkovou“ extrakci se používá kyselina fluorovodíková, která jediná rozpouští křemičitany, avšak pro její nebezpečnost se jako alternativa používá lučavka královská (Hooda 2010).

3.5.2 „Pseudo-celková“ extrakce

Tato metoda extrakce lučavkou královskou (*aqua regia*), je směsí kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné v poměru 3:1 (HCl a HNO_3). Tato metoda extrakce podle mezinárodní normy ISO 11466 je běžná mezilaboratorní metoda pro stanovení množství extrahovatelných kovů v půdě obsahujících méně než 20 % m/m organického uhlíku. Při procentuálně vyšším obsahu organického uhlíku je potřeba ošetřit vzorek dodatečnou kyselinou dusičnou (Rauret et al. 2000). Extrakce lučavkou královskou neodpovídá vždy celkovému množství rizikových prvků, neboť nedokáže zcela rozpustit některé pevně vázané sloučeniny (Ettler 2008).

3.5.3 Sekvenční extrakce

Při rozdělení sekvencí extrakčních metod bylo důležité rozčlenění do jednotlivých frakcí, aby tyto frakce simulovali pravděpodobné změny v prostředí

(Tessier et al. 1979). Nejpoužívanější sekvenční extrakce jsou dvě, a to sekvenční extrakce podle Tessiera a BCR (Bureau Community of Reference) (Rauret et al. 2000), což je harmonizovaná, zjednodušená verze Tessierovy metody, do tří, respektive do čtyř kroků. Metodu extrakce rizikových prvků navrhl před více jak čtyřiceti lety André Tessier (Tessier et al. 1979) a rozděluje extrakci do pěti separačních procesů, a to na vyměnitelnou frakci, acido-rozpustnou frakci, redukovatelnou frakci, oxidovatelnou frakci a frakci zbytkovou (Gleyzes et al. 2002).

3.5.3.1 Vyměnitelná frakce

Tabulka 3: Činidla používaná pro stanovení vyměnitelné frakce (Gleyzes et al. 2002)

Činidlo	Koncentrace	pH
MgCl ₂	1 mol/l	7
CH ₃ COONH ₄	1 mol/l	7
	1 mol/l	8
	0,01 mol/l	7
BaCl ₂	1 mol/l	7
Mg(NO ₃) ₂	1 mol/l	7
	0,5 mol/l	7
CaCl ₂	0,1 mol/l	7
	0,01 mol/l	7
KNO ₃	1 mol/l	7
Ca(NO ₃) ₂	0,1 mol/l	7
NH ₄ Cl	1 mol/l	7
NH ₄ NO ₃	1 mol/l	7

Tato frakce zahrnuje slabě sorbované druhy kovů, které se uvolňují iontovou výměnou. Jsou to kovy vázané převážně na půdních povrchích, které jsou poutány relativně slabými elektrostatickými interakcemi. Nejpoužívanějším činidlem je MgCl₂, které kombinuje silnou schopnost iontové výměny hořečnatými ionty (Mg²⁺) a malou schopnost komplexace Cl⁻. Vyměnitelná frakce patří v půdě mezi tu nejmobilnější (Gleyzes et al. 2002). Další činidla používaná pro extrakci vyměnitelné frakce jsou uvedena v tabulce č. 3.

3.5.3.2 Acido-rozpustná fáze

Tabulka 4: Činidla používaná pro extrakci acido-rozpustné fáze (Gleyzes et al. 2002)

Činidlo	Koncentrace	pH
CH ₃ COONa Okyselené CH ₃ COOH	1 mol/l	5 4,7
CH ₃ COOH	0,1 mol/l 0,5 mol/l 1 mol/l	2,34
EDTA kyselina ethylendiamintetraoctová	0,05 mol/l	

Acido-rozpustná frakce (také „karbonátová“) zhruba kvantifikuje frakci kovů navázanou na uhličitany. Tato fáze je citlivá na změnu pH (Tessier et al. 1979). Kovy se v tomto kroku rozpouští v mírně kyselých podmínkách. K rozpuštění uhličitanové frakce, která může ve své struktuře vázat stopové množství rizikových prvků, se podle této metody používá 1 M roztok octanu sodného při pH 5. Další činidla používaná pro stanovení této frakce jsou uvedena v tabulce 4. Tyto první dvě fáze jsou nejdůležitější pro životní prostředí (Gleyzes et al. 2002).

3.5.3.3 Redukovatelná frakce

Redukovatelná frakce je frakcí kovů vázanou na oxidy a hydroxidy železa, manganu a hliníku. Jde o rozpouštění oxidů a hydroxidů železa a manganu činidlem s kyselým pH. Na rozdíl od předchozích dvou frakcí jsou kovy v redukovatelné frakci v půdách vázány pevněji. Extrakce kovů je závislá na typu činidla, délce extrakce, teplotě a druhu média. Nejčastěji se používá činidlo hydroxylamin hydrochlorid naředěný v kyselině octové (HOAc), při vysoké teplotě okolo 96 °C. Další používaná činidla jsou shrnuta v tabulce 5.

Dalšími činidly jsou například roztok šťavelanu amonného a kyseliny šťavelové ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ a $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), také nazývané Tammovo činidlo, a dithionit sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Tammovo činidlo je náchylné na světlo, proto se používá ve tmě za teploty 20 °C při pH 3 a čtyř hodinovém času louhování. Při extrakci krystalických oxidů se přidává 0,1 mol/l kyseliny askorbové.

Dithionit sodný je silné redukční činidlo, které umí rozpustit i dobře krystalizované oxidy železa. Nejpoužívanější metoda, kterou popsali Mahra a Jackson (1960), používá roztok citrátu sodného a dithionitu sodného, do kterého se přidá jedlá soda (NaHCO_3) pro nastavení pH na 7,3. Doba extrakce je 15 minut při teplotě 80 °C. Tento krok se dá opakovat podle množství extrahovatelného železa (Gleyzes et al. 2002).

Tabulka 5: Činidla používaná pro extrakci redukovatelné frakce (Gleyzes et al. 2002)

Medium	koncentrace	pH	Teplota °C	čas	Typ oxidu
HOAc 25% v/v	0,04 mol/l	2	96 a 80	6 hod	Mn, Fe
HOAc 25% v/v	0,25	1,7	96	6 hod	Amorfní Mn a Fe, některé krystalické oxidy železa
HOAc 0,5 mol/l	0,5 mol/l		20	24 hod	Snadno redukovatelné oxidy Fe a Mn
HNO_3 0,01 mol/l	0,1 mol/l	2	20	30 min	Mn
HOAc 25% v/v	0,04 mol/l		20		Mn
HNO_3 0,01 mol/l	0,1 mol/l	2	25	45 min	Snadno redukovatelné oxidy Fe a Mn
HOAc 25% v/v	0,1 mol/l		20 98	4 hod 1 hod	Oxidy Fe a Mn
HOAc 25% v/v	0,04 mol/l 0,1 mol/l	2 2	100 20	3 hod 30 min	Mírně redukovatelné Fe Oxidy Mn
HOAc 25% v/v	0,04 mol/l	2	96	6 hod	Oxidy Fe
HCl 0,25 mol/l	0,25 mol		50	30 a 40 min	Amorfní oxidy Fe

3.5.3.4 Oxidovatelná frakce

Tato extrakční fáze se zaměřuje na organickou hmotu, která má za oxidačních podmínek tendenci degradovat, což má za následek uvolňování sorbovaných kovů. Jako činidlo se nejčastěji používá peroxid vodíku (H_2O_2), přidá se kyselina dusičná (HNO_3), která nastaví pH na 2 a proces extrakce je podporován teplotou $85\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin. Jako další činidlo se používá chlornan sodný (NaClO). Extrakce probíhá při pH 8,5 a vysoké teplotě. Čas stanovený pro extrakci má být krátký, protože chlornanový iont se rychle rozkládá ve vodních roztocích při vysokých teplotách (Gleyzes et al. 2002).

3.5.3.5 Reziduální frakce

Tato část extrakce se zaměřuje na zbylé primární a sekundární minerály, které obsahují kovy v jejich krystalické mřížce (Gleyzes et al. 2002). Tyto vazby jsou velmi pevné a kovy se z nich do okolí v podstatě neuvolňují. Pro extrakci těchto kovů se proto musí použít silné kyseliny. Vhodnými činidly jsou kyselina chloristá (HClO_4), kyselina chlorovodíková (HCl) nebo kyselina dusičná (HNO_3) (Gleyzes et al. 2002).

3.5.4 BCR sekvenční extrakce

Nedostatečná kompatibilita extrakčních postupů často bránila srovnávání výsledků získaných z různých studií, jelikož bylo používáno velké množství různých experimentálních postupů. Vzhledem k jejich rozdílné povaze nebylo možné výsledky následně porovnat mezi laboratořemi. Z tohoto vyplynulo, že výsledky se dají porovnávat pouze tehdy, pokud budou použity stejné nebo alespoň podobné analytické metody (Quevauviller 1998).

Tabulka 6: protokol BCR sekvenční extrakce (Gleyzes et al. 2002)

Sekvence	Činidlo	Objem (ml)	Teplota (°C)	Čas
1	0,11 mol/l CH ₃ COOH (kyselina octová)	40	22±5	Třepání 16 hod
2	0,5 mol/l NH ₂ OH.HCl (Hydroxylamin hydrochlorid) okyselené 2 mol/l HNO ₃ (kyselina dusičná)	40	22±5	Třepání 16 hod
3	8,8 mol/l H ₂ O ₂ (peroxid vodíku)	10	22±5	Loužit 1 hod (občasné ruční protřepání) Loužit 1 hod Loužit 1 hod Třepání 16 hod
	1 mol/l NH ₄ OAc (pH=2) (octan amonný)	10	85±2	
		50	22±5	
4	HNO ₃ +3 HCl (lučavka královská)	(protokol ISO 11466)		

S ohledem na uvedené byl proveden mezilaboratorní výzkum na srovnatelnost výsledků upraveného postupu sekvenční extrakce (tzv. BCR metoda) na vzorcích certifikovaného referenčního materiálu CRM 483 (vzorky půdy z Northamptonu 1991) a bylo dosaženo dobré mezilaboratorní srovnatelnosti. Výsledky ukázaly, že použitá metoda BCR, uvedená v tabulce 6, je vhodnou metodou pro analýzu kontaminace půdy (Rauret 2000).

3.6 pH

Ukazatel pH je číslo, které udává půdní reakci a je záporným dekadickým logaritmem aktivity vodíkových iontů. V praxi se stanovuje půdní reakce aktivní v deionizované vodě a výměnná za použití neutrálních solí. Výměnné pH popisuje ionty vázané sorpčním komplexem (Sánka et Materna 2004), což je celkový prostor

schopný poutat látky v půdě. Půdní pH je důležité pro mobilitu prvků. Kadmium, olovo a zinek jsou mobilnější při nižším pH, a naopak arzen je mobilnější při vyšším pH. Půdní reakce tedy stanovuje, zda je půda alkalická, kyselá nebo neutrální, toto je uvedeno v tabulce 7 (Pavlová 2018).

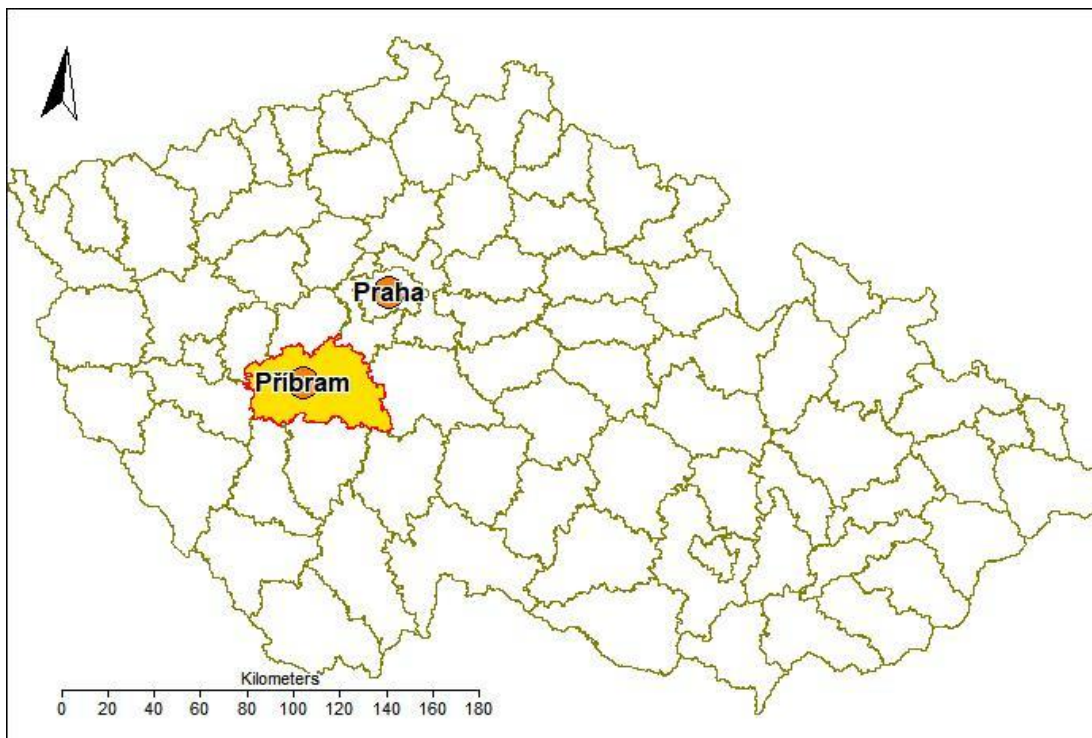
Tabulka 7: Kritéria pro hodnocení půdní reakce výměnné (příloha č. 3 k vyhl. č. 275/1998, ve znění pozdějších předpisů)

hodnota pH půdní reakce výměnné	
< 4,5	extrémně kyselá
4,6 – 5,0	silně kyselá
5,1 – 5,5	Kyselá
5,6 – 6,5	slabě kyselá
6,6 – 7,2	Neutrální
7,3 – 7,7	Alkalická
> 7,7	silně alkalická

4. Experimentální část

4.1 Studijní oblast

Obrázek 1: Situační mapa (Saga GIS 2021)



Oblast monitoringu (obrázek 1) se nachází u města Příbram, respektive asi 800 m severně od středu vesnice Trhové Dušníky, ležící 3,5 km severně od centra města Příbram, po proudu říčky Litavky. Příbram je situovaná jiho-západně od hlavního města Prahy. Vznik Příbrami se datuje k roku 1216, kdy pražský biskup Ondřej koupil statek jménem Příbram. Počátky zaznamenané těžby byly v 16. století, kdy se zde snažili těžít stříbro převážně Němci. Roku 1525 Jindřich Pešík zavedl Jáchymovské právo (výsadní právo panovníka) a v roce 1579 byla Příbram povýšena na královské horní město, avšak těžba nebyla příliš úspěšná, a to až do 18. století. Právě tehdy začala být těžba stříbra natolik rozsáhlá, že byla Příbram známá jako město s největšími výnosy v celé habsburské monarchii (pribram.eu 2014). I když se těžilo ve staré Příbrami, tak nejlepší žíla stříbra byla na Březových horách, kde se mezi lety 1553 a 1574 vytěžilo 2992 kg této rudy. V 17. století dobývání stříbra stagnuje, především díky třicetileté válce. Začíná se rozvíjet těžba železné rudy, která

se používala pro válečné účely. Největší žíla této rudy se nacházela v oblasti Žežických skalek, kde se začalo těžit okolo roku 1642 a těžilo se zde až do roku 1877. Mezi lety 1838 a 1848 bylo vytěženo 5915 m³ této rudy. Proces tavení v 18. století byl velmi nedokonalý a ztráty stříbra byly až 50 %. Ztráty odcházely v bohatých struskách a výparech. Rudy, které byly taveny, obsahovaly i množství arzenu, a proto byly zaznamenány i otravy člověka. Dovážená ruda do hutě byla v druhé polovině 18. století v tomto složení: čistá ruda 7120 g Ag/t, jiný druh rud 2820 g Ag/t a 15 % Pb, blejnová ruda 1020 g Ag/t a 21 % Pb (Ježek 1975). V této době byly otevřeny nové doly na Březové hoře a nová huť v nedaleké Lhotě u Příbramě. Tato uměla získat z rudy nejen olovo a stříbro, ale také zinek (Nováková et al. 2015). Největšího rozmachu dosáhla těžba v letech 1850-1950, a to 3500 t stříbra, 480 000 t olova a 260 000 t zinku. Těžební činnosti byly ukončeny v roce 1978 (Ettler et al. 2005).

Říčka Litavka pramení v Brdech v kopcích u Bílé skály (721 m), Hradiště (841 m), Brdce (839 m) a skelnou hutí (1749-1783). Vlévá se do vodní nádrže Láz a dále proudí jihovýchodně přes obec Láz, kde se stáčí na severovýchod a teče obcí Bohutín kolem Bohutínského dolu, míjí havírnu a vlévá se do Vysokopeckého rybníku, odkud dále teče přes Vysokou pec a pokračuje na sever přes západní část Příbrami okolo Březových hor. Míjí Huťský lesík a stáčí se na západ, odkud pokračuje kolem hutí do Trhových Dušníků. Zde se stáčí na sever k místu monitoringu (obrázek 2).

Obrázek 2: Místo zájmu (mapy.cz upravil Fait 2021)



Z místa monitoringu říčka pokračuje severně přes Jince, Lochovice a Choduň, kde se stáčí na severovýchod a přes Králův Dvůr do Berouna, kde tvoří západní přítok řeky Berounky.

4.2 Místo odběru vzorků

Vzorky půdy byly odebrány v regionu severně od obce Trhové Dušníky v nivě na levém břehu říčky Litavky. Lokalita je kontaminována v důsledku historické aktivity místní hutě a důlních činností v blízkém okolí. Jak již bylo zmíněno, voda a vzduch jsou nejlepšími nosnými médii rizikových prvků, a proto byl soustředěn zájem na tuto lokalitu, která leží v bezprostřední blízkosti říčky Litavky (obrázek 3).

Obrázek 3: Aluvium řeky Litavky s vyznačenými vzorkovacími lokalitami (mapy.cz upravil Fait 2021)



Vzorky půdy byly odebrány půdní sondou ze čtyř hloubkových horizontů:

Horizont **A** = (hloubka 0-25 cm)

Horizont **B** = (hloubka 26-50 cm)

Horizont **C** = (hloubka 51-75 cm)

Horizont **D** = (hloubka 76-100 cm)

4.3 Metodika

Tématem této práce jsou vzorkovací lokality 10, 15 a 19 (obrázek 3) ve všech čtyřech hloubkových gradientech. Odebrané vzorky byly zhomogenizovány a usušeny při teplotě 40 °C. Po vysušení byly vzorky prosety přes nerezové síto o velikosti ok 2 mm (ČSN ISO 11464).

Aktivní a vyměnitelné pH bylo stanoveno v suspenzi s vodou a 1 mol/l KCl. Hodnota pH byla stanovena s pomocí skleněné elektrody, která je kalibrována pomocí pufrčních roztoků při teplotě 20 °C. Pro stanovení aktivního pH jsme použili 6 g zkoumané půdy a přilili jsme 15 ml deionizované vody (elektrický odpor větší než 18.2 MΩ cm⁻¹). Pro stanovení potenciálně vyměnitelného pH bylo 74,5 g KCl zředěno vodou na 1 l a 15 ml tohoto bylo přidáno k 6 g půdního vzorku. Půdní vzorky s činidly se nechaly třepat pomocí mechanické třepačky po dobu 1 hod a poté se nechaly usadit cca 60 min. Stanovení pH proběhlo pomocí kalibrované skleněné elektrody (ČSN ISO 10390).

Pro stanovení pseudo-celkového obsahu kovů byla použita jedнокroková extrakce lučavkou královskou. Do zkumavek se odměřilo 0,5 g vzorku půdy a přidalo se 10 ml lučavky královské. Nejprve se pipetou vložilo 2,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a poté 7,5 ml kyseliny dusičné. Otevřené vzorky byly ponechány v digestoři 30 min a poté rozloženy za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA) (USEPA 3051a). Obsah kovů v extraktech byl stanoven pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

Frakcionace kovů v půdě byla stanovena pomocí sekvenční BCR extrakce (Rauret et al. 2000). První den se navážil 1,00 g vzorku půdy, vždy v duplikátu pro každý typ vzorku. Do vzorků se přidalo 40 ml 0,11 mol/l kyseliny octové (CH₃COOH) a nechalo se třepat při 200 ot/min po dobu 16 hodin. Protřepané vzorky byly zcentrifugovány při 4500 ot/min. Asi 10 ml extraktu bylo následně přefiltrováno přes 0,45 μm stříkačkový filtr a koncentrace kovů v extraktu byla stanovena pomocí ICP-OES. V každém kroku extrakce byly též vytvořeny slepé vzorky (blank, stejně

ošetřené činidlo bez přidaného půdního vzorku). Zbytek extraktu z prvního kroku byl opatrně dekantován, aby zbyl pouze odstředěný vzorek půdy pro další krok extrakce, při které bylo použito činidlo hydroxylamin hydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Toto činidlo bylo připraveno z 34,75 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ rozpuštěného ve 400 ml destilované vody. Pipetou se přidalo 2 mol/l 25 ml kyseliny dusičné (HNO_3) a zředilo destilovanou vodou na 1 litr. Do dekantovaných vzorků půdy z kroku jedna se přililo 40 ml vytvořeného činidla a opět se nechalo 16 hodin třepat za 200 ot/min. Následující den se vzorky odstředily za stejných podmínek jako v kroku jedna, několik ml extraktu bylo následně přefiltrováno přes 0,45 μm stříkačkový filtr, vzorky byly naředěny 10x a koncentrace kovů v extraktu byla stanovena pomocí ICP-OES. Zbytek činidla byl opět opatrně dekantován. Ve třetím kroku byly dekantované vzorky vloženy do digestoře, přidalo se 10 ml H_2O_2 (peroxid vodíku) a nechalo odstát 1 hodinu při pokojové teplotě za občasného ručního protřepání. Poté byly otevřené vzorky vloženy do sušárny při teplotě 85 °C, aby došlo k odpaření přidaného peroxidu vodíku.

Činidlo 1 mol/l octan amonný ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) se připravilo tak, že se do pevné látky přidalo nejdříve 90 % deionizované vody a snížilo pH pomocí kyseliny dusičné (HNO_3) na pH 2 a teprve poté se dolila zbylá deionizovaná voda do potřebné koncentrace. 50 ml takto připraveného činidla bylo přidáno ke vzorkům vzorků půdy a opět se nechalo třepat 16 hodin v míchadle při 200 ot/min. Po protřepání se vzorky za stejných podmínek jako v předešlých dvou krocích odstředily, odebraly a poslaly na analýzu ICP-OES.

Jednoduchá extrakce s 0,01 mol/l CaCl_2 (Quevauviller 1998) proběhla tak, že se do každé ze zkumavek navážilo 2,00 g vzorku půdy. Přesná váha na čtyři desetinná místa se pečlivě zaznamenala. Do navážených vzorků se přidalo 20 ml 0,01 mol/l CaCl_2 . Vzorek půdy s činidlem se nechal 3 hodiny třepat a pak se odstředil v centrifuze při 3000 ot/min. Extrakt byl zfiltrován přes 0,45 μm nylonový filtr a obsah kovů v extraktu byl stanoven pomocí ICP-OES. Pracuje se ve dvou vyhotoveních pro každý vzorek a zároveň se vytvoří dva blanky (činidlo bez vzorku půdy ošetřeno stejným způsobem).

Všechny extrakce byly provedeny v duplikátu. Standardní referenční materiály 2710a Montana Soil I (NIST, USA) a CRM 483 (Institut pro referenční materiály a měření, EU) byly použity pro kontrolu kvality měření. Všechny použité chemikálie byly v analytické kvalitě.

4.4 Výsledky

4.4.1 pH

Pro stanovení pH půdy byly použity vzorky půdy ze zájmové lokality 10, 15 a 19, ze všech čtyř hloubkových horizontů. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: pH použité činidlo	Lokalita 10		Lokalita 19		Lokalita 15	
	H ₂ O	KCl	H ₂ O	KCl	H ₂ O	KCl
Horizont A = (hloubka 0-25 cm)	6,025	5,246	6,235	5,435	5,920	5,183
Horizont B = (hloubka 26-50 cm)	6,266	5,473	6,520	5,520	6,134	5,260
Horizont C = (hloubka 51-75 cm)	6,324	5,440	6,477	5,510	6,120	5,247
Horizont D = (hloubka 76-100 cm)	6,316	5,347	6,577	5,415	5,753	5,028

Z tabulky 8 je dále patrné, že se pH příliš nemění s rostoucí hloubkou. Naměřené pH u lokality 10 v deionizované vodě je v rozmezí 6,025 až 6,324 s tím, že se velmi mírně zvyšuje s hloubkou odebraného vzorku. U stanovení pH pomocí KCl pH kolísá mezi 5,246 – 5,473 tak, že je mírně vyšší u horizontu B a C. Na lokalitě 15 bylo stanoveno aktivní pH půdy v rozmezí 5,753 a 6,134 a výměnné pH mezi 5,028 – 5,260. U lokality 19 byly naměřeny hodnoty aktivního pH 6,235 – 6,577 a výměnného pH 5,415 - 5,520. Z výše uvedené tabulky je pozorovatelný rozdíl v pH mezi lokalitami, a to v průměru o asi 0,23 v deionizované vodě a o 0,15 v KCl. Celkově vzato, vzorky půdy na daných lokalitách vykazují v roce 2019 kyselou půdní reakci při použití činidla KCl (tabulka 7).

4.4.2 Výsledky extrakce lučavkou královskou

Touto metodou extrakce jsou stanoveny i zákonné limity rizikových prvků v půdách (vyhláška 437/2016 Sb.).

Tabulka 9: Obsah rizikových prvků stanovený extrakcí lučavkou královskou v mg/kg

Prvek	As	Cd	Pb	Zn
Povolený limit mg/kg	20	0,5	60	120
10A	291,724	39,398	5354,636	5660,434
10B	260,963	34,224	5612,111	5342,004
10C	242,924	35,660	5594,055	5549,977
10D	168,915	81,263	3274,067	8145,291
19A	190,388	43,228	4436,005	4266,102
19B	176,601	38,266	4622,700	4434,841
19C	132,258	43,189	3724,654	4243,618
19D	94,687	53,517	3062,623	4502,154
15A	Bez dat	42,875	5161,910	5619,611
15B	Bez dat	30,996	3570,533	4223,338
15C	Bez dat	37,098	4011,311	4666,593
15D	Bez dat	30,010	3218,192	3496,050

Z výsledné tabulky 9 obsahu rizikových prvků v mg/kg je patrné, že byly překročeny limity u arzenu z celkového průměru lokalit přibližně 10 x, u kadmia 85 x, u olova 72 x a u zinku 42 x. Obsah arzenu a olova klesá s rostoucím hloubkovým horizontem, a naopak obsah kadmia a zinku je výrazně vyšší v horizontu D, vyjma lokality 15, kde všechny sledované prvky mají klesající tendenci s rostoucím hloubkovým gradientem. Nejvyšší obsah arzenu byl naměřen na lokalitě 10 v nejvyšším horizontu A. Nejvíce kadmia obsahuje nejhlubší horizont na lokalitě 10. Na lokalitě 10 je také nejvíce olova i zinku, a to v hloubkovém horizontu B u olova a D u zinku.

4.4.3 Výsledky extrakce 0,01 M CaCl₂

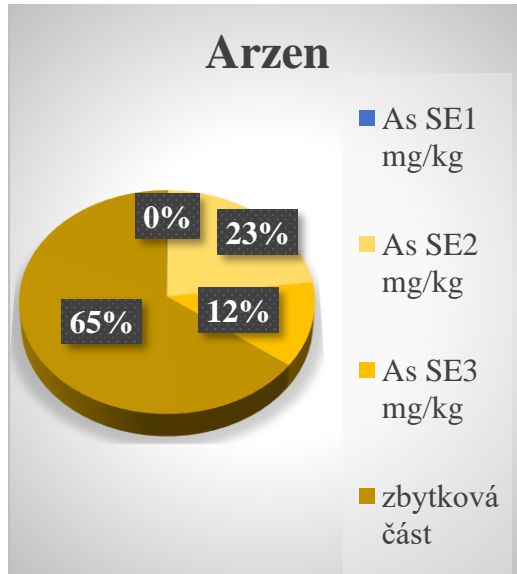
Tabulka 10: Obsah rizikových prvků při extrakci 0,01 M CaCl₂ v mg/kg (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

CAC ₂ ext. mg/kg	As	SD As	Cd	SD Cd	Pb	SD Pb	Zn	SD Zn
průměr 10A	0,000	0,000	5,826	0,043	1,177	0,069	237,360	2,856
průměr 10B	0,000	0,000	5,321	0,006	1,593	0,000	200,074	0,813
průměr 10C	0,000	0,000	6,247	0,260	1,620	0,196	202,173	11,426
průměr 10D	0,088	0,018	7,447	0,396	0,291	0,094	145,325	21,384
průměr 15A	bez dat	bez dat	7,366	0,098	3,312	0,166	234,354	1,037
průměr 15B	bez dat	bez dat	6,093	0,032	2,076	0,028	170,527	2,637
průměr 15C	bez dat	bez dat	6,108	0,112	2,483	0,013	180,594	6,539
průměr 15D	bez dat	bez dat	5,754	0,002	2,394	0,009	132,077	5,143
průměr 19A	0,036	0,030	3,706	0,019	0,809	0,018	91,908	0,291
průměr 19B	0,058	0,055	4,075	0,297	0,918	0,199	78,445	3,066
průměr 19C	0,005	0,041	4,593	0,005	0,610	0,051	83,296	0,622
průměr 19D	0,077	0,022	2,656	0,376	0,094	0,036	57,799	24,719

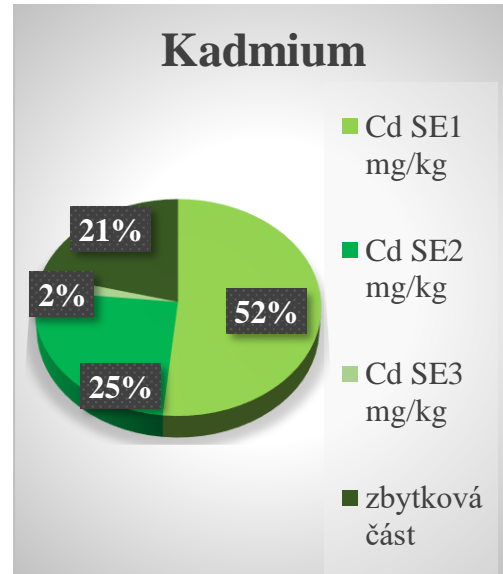
Obsah rizikových prvků extrahovaných 0,01 M CaCl₂ je shrnut v tabulce 10. Z výsledků měření vyplynulo, že nejvíce dostupný je zinek a kadmium, zatímco arsen se v tomto výluhu v podstatě nevyskytuje oproti pseudo-celkové extrakci. Olova je zde v rozmezí 0,291 – 3,312 mg/kg, což je 0,03 % z množství extrahovaného lučavkou. U zinku je velmi dobře patrné snižování extrahovatelného množství s rostoucí hloubkou, oproti extrakci lučavkou královskou, kde je tento trend spíše opačný. I když se v této extrakci zinku nachází nejvíce, jsou to pouze 3,02 % tohoto prvku z „celkového“ množství. Největší podíl prvku extrahovaného 0,01 M CaCl₂, a to 12,79 % z množství extrahovaného lučavkou královskou, má kadmium.

4.4.4 Výsledky sekvenční extrakce

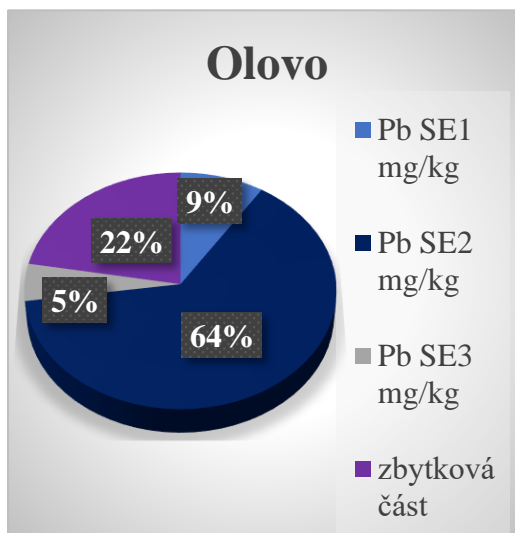
Obrázek 4: Relativní zastoupení As v jednotlivých krocích sekvenční extrakce (průměry lokalit a horizontů)



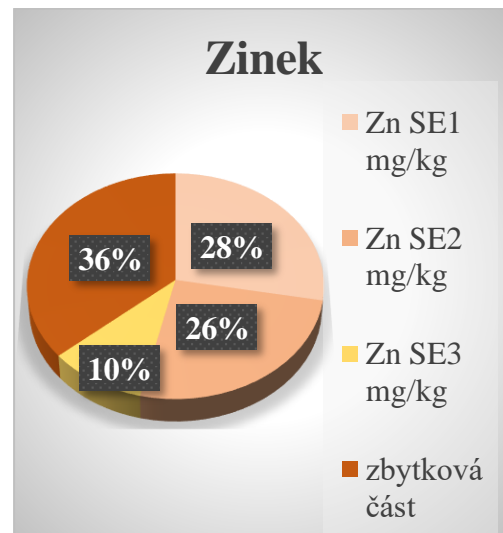
Obrázek 5: Relativní zastoupení Cd v jednotlivých krocích sekvenční extrakce (průměry lokalit a horizontů)



Obrázek 6: Relativní zastoupení Pb v jednotlivých krocích sekvenční extrakce (průměry lokalit a horizontů)



Obrázek 7: Relativní zastoupení Zn v jednotlivých krocích sekvenční extrakce (průměry lokalit a horizontů)



Tabulka 11: Obsah kovů ve vyměnitelné frakci (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

SE1 mg/kg	As	SD As	Cd	SD Cd	Pb	SD Pb	Zn	SD Zn
průměr 10A	0,265	0,009	24,453	0,489	353,773	3,596	1961,823	38,999
průměr 10B	0,127	0,180	21,216	0,170	632,353	22,371	1894,560	12,222
průměr 10C	0,146	0,206	24,956	0,251	678,373	13,594	2035,046	10,895
průměr 10D	0,208	0,047	25,297	0,035	141,144	5,832	1445,052	38,804
průměr 15A	bez dat	bez dat	28,258	0,590	505,967	2,659	1694,716	33,516
průměr 15B	bez dat	bez dat	24,923	0,479	486,218	30,353	1393,745	11,059
průměr 15C	bez dat	bez dat	23,292	0,355	448,184	37,348	1388,059	3,005
průměr 15D	bez dat	bez dat	14,744	0,377	399,325	17,475	748,546	14,554
průměr 19A	0,081	0,072	23,657	0,242	248,253	9,773	1147,811	25,701
průměr 19B	0,191	0,071	22,021	0,769	463,563	31,390	1209,913	34,538
průměr 19C	0,340	0,072	23,573	0,197	331,273	12,751	1122,215	12,767
průměr 19D	0,171	0,252	15,101	0,252	18,079	0,113	698,770	6,250

V prvním kroku proběhla extrakce za použití 0,11 mol/l kyseliny octové (tabulka 11), která se používá k uvolnění slabě vázané vyměnitelné frakce kovů. Oproti extrakci chloridem vápenatým je patrný rozdíl v množství extrahovaných rizikových prvků. U arzenu, kde byla v případě extrakce 0,01 M CaCl₂ data na hraně/pod limitem detekce, je kyselinou uvolněné množství v průměru na lokalitách 0,191 mg/kg. Nejvyšší zastoupení z uvedených prvků má zinek, kterého bylo uvolněno v průměru 1395,021 mg/kg, což je 17,91 x více než u jednoduché extrakce. Kadmium a zinek vykazují nejvyšší zastoupení ve vyměnitelné frakci ze všech tří extrakčních kroků, včetně jednoduché extrakce CaCl₂. Mimo arzenu a kadmia na lokalitě 10 je obsah sledovaných prvků v prvním kroku extrakce nejnižší v nejhlubším horizontu D.

Tabulka 12: Obsah kovů v redukovatelné frakci (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

SE2 mg/kg	As	SD As	Cd	SD Cd	Pb	SD Pb	Zn	SD Zn
průměr 10A	76,519	2,072	9,487	0,238	3518,196	12,843	1383,509	5,674
průměr 10B	75,980	1,924	6,375	0,104	3304,904	12,629	1147,358	12,659
průměr 10C	62,331	1,227	7,582	0,143	3582,764	94,025	1251,286	18,875
průměr 10D	11,296	1,887	14,511	1,012	1524,087	110,055	1431,664	64,866
průměr 15A	bez dat	bez dat	12,022	0,768	3392,820	69,921	1627,157	35,161
průměr 15B	bez dat	bez dat	13,091	3,904	2848,025	152,766	1210,733	5,779
průměr 15C	bez dat	bez dat	9,787	0,599	2347,560	43,241	1126,623	34,331
průměr 15D	bez dat	bez dat	6,539	0,621	1787,638	172,648	854,749	59,946
průměr 19A	45,056	4,196	13,464	5,254	3073,583	420,930	1536,645	255,451
průměr 19B	45,373	5,092	12,763	3,226	3154,568	403,487	1586,640	170,696
průměr 19C	31,320	1,721	11,244	0,289	2428,162	106,404	1388,309	26,292
průměr 19D	8,125	2,139	14,434	1,519	1601,704	111,207	894,763	4,486

Při porovnání všech tří kroků extrakce je nutné konstatovat, že ve druhé (redukovatelné) frakci má olovo a arzen největší zastoupení (tabulka 12). Arzenu bylo naměřeno v průměru 232 x více než ve vyměnitelné frakci, ale pouze 1,8 x více než v oxidovatelné frakci (tabulka 13). Olova bylo naměřeno v rozmezí 3518,196 – 1524,087 mg/kg s tím, že byl naměřen výrazný úbytek tohoto prvku v horizontech D, a to v průměru o 46,69 % od ostatních hloubkových horizontů, ale méně olova vykazuje i celková extrakce v tomto horizontu. I když ubylo množství zinku naměřeného v prvním kroku sekvenční extrakce v průměru o 7,77 %, je naměřené množství stále velmi vysoké, a to v průměru na lokalitách 1286,620 mg/kg. Je zde také stále patrný, vyjma lokality 10, pokles obsahu zinku v horizontu D, avšak z „pseudo-celkové“ extrakce je patrný vysoký obsah zinku právě na lokalitě 10

v horizontu D, což může zkreslit výsledek. Proto v porovnání s „celkovou“ extrakcí je zřejmé, že v druhém kroku extrakce je v horizontu D nižší extrahovatelnost, jelikož „pseudo-celkové“ množství v horizontu D je podobné s ostatními horizonty. Množství kadmia v redukovatelné frakci kolísá mezi 6,539 a 14,511 mg/kg s nejvyššími hodnotami v horizontu D, mimo lokalitu 15, kde v horizontu D je kadmia naopak nejméně ze všech lokalit a hloubkových horizontů.

Tabulka 13: Obsah kovů v oxidovatelné frakci (průměr a směrodatná odchylka, n=2)

SE3 mg/kg	As	SD As	Cd	SD Cd	Pb	SD Pb	Zn	SD Zn
průměr 10A	50,891	16,125	0,770	0,089	215,150	8,274	430,859	35,382
průměr 10B	37,318	3,746	0,632	0,011	192,055	5,118	329,142	3,532
průměr 10C	33,544	11,154	0,749	0,115	215,636	50,116	363,725	37,234
průměr 10D	9,034	1,514	1,453	0,217	127,441	9,180	659,919	30,821
průměr 15A	bez dat	bez dat	1,332	0,060	347,422	25,073	767,111	18,998
průměr 15B	bez dat	bez dat	1,188	0,101	269,655	35,452	581,610	28,526
průměr 15C	bez dat	bez dat	0,968	0,047	232,962	16,007	503,577	13,625
průměr 15D	bez dat	bez dat	1,274	0,090	201,296	14,978	615,323	2,313
průměr 19A	16,692	1,257	1,082	0,057	266,639	5,800	482,147	5,371
průměr 19B	11,645	2,586	0,942	0,166	213,905	39,302	372,530	55,829
průměr 19C	12,847	3,291	0,955	0,094	171,585	8,679	435,085	11,351
průměr 19D	19,362	4,135	1,505	0,019	153,678	8,043	524,378	39,772

Ve třetím kroku (tabulka 13), oxidovatelné frakci, která přibližně kvantifikuje množství organicky vázaných kovů (Hlavey et al. 2004), byly naměřené hodnoty výrazně nižší oproti druhému kroku sekvenční extrakce, a to u kadmia, olova a zinku. Obsah Cd byl naměřen v rozsahu od 0,632-1,505 mg/kg, u Pb v rozsahu 127,441-347,422 mg/kg, u Zn v rozsahu 329,142-767,111 mg/kg. Arzen nevykazoval

velký rozdíl obsahu od předešlého kroku sekvenční extrakce. Arzen byl naměřen v rozsahu 9,034-50,891 mg/kg.

4.4.5 Reziduální frakce

Reziduální frakce byla vypočítána jako rozdíl množství kovů extrahovaných v prvních třech krocích sekvenční extrakce (SE1 + SE2 + SE3) a jejich pseudo-celkového množství stanoveného ve výluhu lučavkou královskou. Z tabulky 14 je patrný největší zbytkový podíl zinku a olova v mg/kg, avšak nejzajímavější je zbytková část arzenu, která je v reziduální části zastoupena nejvíce vzhledem ke krokům sekvenční extrakce. U arzenu je dále patrný největší obsah v reziduální frakci v horizontech A. U kadmia a zinku je to naopak, kromě lokality 15, je nejvyšší obsah v reziduální frakci v horizontu D. Lokalita 15 vykazuje opačné trendy.

Tabulka 14: Obsah kovů v reziduální frakci („Pseudo-celková“ extrakce - (SE1+SE2+SE3))

reziduální frakce mg/kg	As	Cd	Pb	Zn
10A	164,049	4,688	1267,517	1884,243
10B	147,538	6,001	1482,798	1970,943
10C	146,904	2,373	1117,282	1899,919
10D	148,377	40,002	1481,395	4608,656
15A	bez dat	12,358	1182,771	2591,882
15B	bez dat	0	0	507,749
15C	bez dat	0	648,658	971,882
15D	bez dat	7,454	829,933	1277,432
19A	128,559	5,026	847,529	1099,499
19B	119,391	2,540	790,664	1265,758
19C	87,750	7,416	793,635	1298,010
19D	67,030	22,477	1289,162	2384,243

Olovo, zinek a kadmium v reziduální frakci na lokalitě 15 jsou nejvíce zastoupeny v nejvyšším horizontu A. Nejnižší reziduální množství arzenu je na lokalitě 19 v horizontu D, u kadmia na lokalitě 10 C, u olova je reziduální frakce nulová na lokalitě 15 B a u zinku je na této lokalitě též nulový výsledek v horizontu B. Naopak nejvyšší koncentrace ve zbytkové části vykazují zinek a kadmium na lokalitě 10 D. Relativní obsah olova na lokalitě 10 D je také velmi vysoký, a to

1481,395 mg/kg, což je skoro stejně jako vykazuje lokalita 10 v horizontu B. Co se týče procentuálního zastoupení reziduální frakce a kroků sekvenční extrakce, tyto jsou vyjádřeny obrázky 4, 5, 6 a 7, které průměrují lokality a hloubkové horizonty. Z grafů je dobře patrný nejvyšší podíl reziduální frakce u arzenu, a to 65 %.

4.5 Diskuze

Z výsledků sledovaných prvků na určených lokalitách je vidět, že je daná oblast vlivem historických antropogenních činností velmi silně kontaminovaná. Výsledky výluhu lučavkou královskou pro Cd, As, Pb a Zn výrazně převyšují zákonný limit stanovený vyhláškou (Vyhláška 437/2016 Sb.). Nejvíce kontaminovaná lokalita při extrakci lučavkou královskou je lokalita 10. To ale nevypovídá mnoho o potenciální toxicitě přítomných rizikových prvků, neboť tato silná směs kyselin extrahuje i rizikové prvky pevně vázané v krystalické mřížce, jejichž rozpustnost (a následná toxicita) je v přirozených podmínkách v podstatě nulová (Gleyzes et al. 2002). Potenciální toxicita pro životní prostředí je daleko více vypovídající z jednotlivých kroků sekvenční extrakce, popřípadě z extrakce za použití neutrálních solí. Naměřené množství daného prvku, dostupného pro organismy, také není úplně vypovídající o jeho nebezpečnosti, protože jak bylo nastíněno v kapitole 3.2, tak každý z prvků má jiný toxický účinek. A proto množství, při kterém začíná být prvek nebezpečný, se mezi nimi liší. Zjednodušeně řečeno se k výpočtu používá kvocient nebezpečnosti (Hazard Quotient – HQ). $HQ=CM/BC$, kde CM je hodnota polutantu v prostředí a BC je hodnota toxikologického kritéria pro daný polutant (Komínková et al. 2010).

Z použitých extrakčních postupů by biologická dostupnost pro rostliny měla nejlépe korelovat s extrakcí za použití 0.01 M CaCl₂. I když podle Teodora et al. (2020) by se pojem jako „biodostupný“ neměl používat, jelikož u různých druhů rostlin byl naměřen jiný obsah rizikových prvků v kořenové oblasti. Jím studované rostliny mají různé biochemické dráhy a toxické účinky. Proto se i biodostupnost stejných kovů u různých rostlinných druhů liší. Teodoro et al. (2020) zjistili, že zinek je nejdostupnější rizikový prvek pro rostliny na stejné lokalitě, která je i předmětem této bakalářské práce. Nejvyšší koncentrace zinku v rhizosféře byla naměřena

v listopadu. Toto zjištění koreluje s provedenou extrakcí 0,01 M CaCl₂ v této práci. Zinek extrahovatelný pomocí chloridu vápenatého mnohonásobně převyšuje ostatní sledované rizikové prvky.

Nejdostupnějším prvkem je tedy zinek, ale i kadmium, které vzhledem k „pseudo-celkové“ extrakci vykazuje při použití činidla 0,01 M CaCl₂ dobrou biodostupnost. Tyto dva prvky jsou slabě elektrostaticky vázané na půdních površích (Hooda 2010). Naopak arzen a olovo vykazují minimální, takřka nulovou dostupnost pro rostliny.

Arzen se celkově odlišuje od ostatních sledovaných prvků, neboť ve všech třech krocích sekvenční extrakce i v extrakci za použití CaCl₂ se rozpustil jen minimálně. Jeho reziduální část je také velmi vysoká 65 % (obrázek 4). Použitá metoda BCR je sice nevhodná pro frakcionaci arzenu, avšak její první krok se jeví jako přiměřený pro odhad nejsnadněji mobilizovatelného arzenu. Na rozdíl od ostatních sledovaných prvků, které se vyskytují jako kationty, má arzen záporný elektrický náboj. Z tohoto důvodu nebyly doporučeny standardní metody extrakce, vyvinuté především pro kationty. Arzen se vlastnostmi podobá fosforu, zejména při výměně iontů, a proto byly doporučeny extrakce odvozené od metod vyvinutých pro fosfor (Larios et al. 2012). Snížené extrahovatelné množství arzenu v prvním kroku sekvenční extrakce při použití činidla 0,11 M CH₃COOH, by mohlo být způsobeno i sníženou mobilitou v kyselém pH. Obecně nízké pH snižuje potenciál půdy sorbovat kovy, a to způsobuje jejich větší mobilitu a biodostupnost. U arzenu je to však právě naopak (King 1988).

To, co je z výsledků velmi patrné (obrázek 6), je nejvyšší obsah olova ve druhé (redukovatelné) frakci. Použité činidlo hydroxylamin hydrochlorid je schopno rozrušit vazby mezi stopovými prvky a amorfními, špatně krystalizovanými oxidy železa (Hooda 2010). Z toho vyplývá, že olovo je v půdě zastoupeno ponejvíce vázané na oxidy železa, manganu a hliníku, které jsou náchylné ke změnám v půdním prostředí. Zejména v kyselých redukčních podmínkách, kde se tyto oxidy mohou rozpouštět (Ettler 2008). Reziduální frakce by mohla vypovídat o zbytku kovů vázaných v křemičitanech nebo dalších těžko rozpustných krystalických fázích (Hooda 2010).

Nejvyšší koncentraci má zinek, a to ve všech extrakcích kromě druhé frakce sekvenční extrakce. Zde má totiž nejvyšší zastoupení olovo, ačkoli pseudo-celkové množství zinku a olova bylo podobné. Prvky zinek a olovo vlivem antropogenní činnosti kontaminovaly sledované půdy nejvíce. Zatímco zinek se vyskytuje rovnoměrněji ve všech sledovaných frakcích, tak olovo je z největší části vázané v oxidech. Zinek z uvedených prvků má mobilitu nejvyšší. Toxická nebezpečnost tohoto prvku pak není tak zásadní jako je tomu u arzenu, olova a kadmia, proto se autor domnívá, že velkým problémem je kadmium, jehož toxicita a biodostupnost je vysoká.

5. Závěr

Pomocí extrakčních testů byly analyzovány vzorky půdy na přítomnost čtyř rizikových prvků, které jsou zastoupeny ve velké míře na zájmové lokalitě, a to kadmia, olova, zinku a arzenu. Na základě extrakce lučavkou královskou byl zjištěn velmi vysoký obsah rizikových prvků, několikanásobně překračující zákonem dané limity. Byl potvrzen historický kontext antropogenní činnosti v dané oblasti, i když byla těžba a zpracování rud již ukončena před více jak 40 lety. Největším problémem je na této lokalitě zinek, který je ponejvíce zastoupen ve všech frakcích. Jeho biodostupnost společně s kadmiiem je nejvyšší. Kadmium vzhledem k vysoké toxicitě a dostupnosti pro rostliny se zdá být nebezpečným problémem. Obsahy olova jsou v zájmové lokalitě také obrovské, avšak oproti zinku je biodostupnost olova podstatně nižší. Olovo je z velké části vázáno na oxidy železa a manganu a jeho mobilita je podmíněna změnou půdního prostředí. Přestože použitá metoda sekvenční extrakce není vhodná ke stanovení arzenu v jednotlivých frakcích, tak jeho nízká mobilita na zájmovém území byla potvrzena.

Evidentní je také velký potenciál mobility sledovaných prvků, obzvláště u zinku. Řeka Litavka, protékající touto oblastí, pohyb sledovaných prvků umocňuje, speciálně při příležitostných krátkodobých povodních. Je nutné nadále sledovat obsahy rizikových prvků v různých frakcích a nastavit časovou osu difuzního šíření kovů do oblastí bez průmyslu (Němeček et al. 2010), modely mobility, a tím i stanovit potenciální nebezpečnost rizikových prvků v rámci vzdálenosti a směru postupující kontaminace od hlavních ložisek znečištění. Tato ložiska mají velký potenciál k dalšímu šíření toxických prvků, proto je nutné je lokalizovat a v rámci dostupných technik rizikové prvky imobilizovat tak, aby bylo zabráněno dalšímu šíření.

Seznam použitých zdrojů

Odborné publikace:

1. Alloway B. J., 2013: Heavy metals in soils. Springer, Dordrecht, ISBN 978-94-007-4469-1
2. Bencko V., Cikrt M., Lener J., 1995: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Grada, Praha, ISBN 80-7169-150-X
3. Blažek J. et Fabini J., 2005: Chemie. SPN-Pedagogické nakladatelství, Praha, ISBN 80-7235-104-4
4. Cibulka J., Domažlická E., Kozák J., Kubizňáková J., Mader P., Machálek E., Maňková B., 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia, Praha, ISBN 80-200-0401-7
5. Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J., 2005: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution* 142: 409-417
6. Gleyzes Ch., 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 (6+7): 451-467
7. Greenwood N.N. et Earnshaw A., 1993: Chemie prvků, svazek II. Informatorium, Praha, ISBN 80-85427-38-9
8. Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W. W., Stingeder G. J., 2004: Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* 76 (2): 415–442

9. Hooda P. S., 2010: Trace elements in soils. Blackwell Publishing Ltd, West Sussex, ISBN: 978-1-405-16037-7
10. Churáček J., Jandera P., Krupčík J., Polonský J., Popl M., Vlácil F., 1990: Analytická separace látek. Nakladatelství technické literatury, Praha, ISBN 80-03-00569-8
11. Kafka Z. et Punčochářová J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96: 611-617
12. King L. D., 1988: Retention of Metals by Several Soils of the Southeastern United States. Journal of Environmental Quality 17 (2): 175-345
13. Komínková D., Štarmanová D., Nábělková J., 2010: Vliv čistíren odpadních vod na chování stopových prvků ve vodních ekosystémech urbanizovaných toků. Vodní hospodářství 3: 42-45
14. Larios R., Fernández-Martínez R., Rucandio I., 2012: Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. Analytical and Bioanalytical Chemistry 402: 2909–2921
15. Němeček J., Vácha R., Podlešáková E., 2010: Hodnocení kontaminace půd v ČR. Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v.v.i., Praha, ISBN 978-80-86561-02-4
16. Nováková T., Kotková K., Elznicová J., Strnad L., Engel Z., Matys Grygar T., 2015: Pollutant dispersal and stability in a severely polluted floodplain: A case study in the Litavka River, Czech Republic. Journal of Geochemical Exploration 156: 131–144
17. Pavlová L., 2018: Základy pedologie a ochrany půdy. Česká zemědělská univerzita, Praha, ISBN 978-80-213-2876-1
18. Quevauviller P., 1998: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. Trends in Analytical Chemistry 17 (5): 289-298

19. Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Lück 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. *The Royal Society of Chemistry* 2000: 228-233
20. Sánka M., Materna J., 2004: Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR. edice PLANETA 2004 12(11), 84 s., ISSN 1213-3393
21. Soudek P., Vochova L., Valenová Š., Podlipná R., Malá J., Vaněk T., 2006: Arzen a jeho příjem rostlinami. *Chemické Listy* 100: 323–329
22. Stachurová T. et Sezimová H., 2019: Metoda detekce kontaminace půdy těžkými kovy pomocí stanovení metalothioneinů. *Chemické Listy* 113: 511–514
23. Státní zdravotní ústav, 2004: Zdravotní důsledky expozice lidského organismu toxickým látkám ze zevního prostředí (biologický monitoring). SZÚ ČR, Praha, ISBN 80-7071-239-2
24. Teodoro M., Hejzman M., Vítková M., Wu S., Komárek M., 2020: Seasonal fluctuations of Zn, Pb, As and Cd contents in the biomass of selected grass species growing on contaminated soils: Implications for in situ phytostabilization. *Science of the Total Environment* 703: 134710.
25. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry* 51 (7): 844-851
26. Tremlová J., Száková J., Tlustoš P., 2010: Hodnocení možného vlivu rizikových prvků obsažených v půdě na organismus člověka. *Chemické Listy* 104: 349–352

Legislativní zdroje:

27. ČSN ISO 10390: Kvalita půdy-Stanovení pH. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2011. 12 s.

28. ČSN ISO 11464: Kvalita půdy-Úprava vzorků pro fyzikálně-chemické rozborů. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2011. 15 s.

29. Vyhláška č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, v platném znění.

Internetové zdroje:

30. Ettler V., 2008: Aplikace loužících metod a jejich interpretace. Moderní analytické metody v geologii (online) [cit. 2021.08.03], dostupné z <<https://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>>

31. Ježek V., 1975: Historie dobývání stříbra, olovených a železných rud na Příbramsku. Sborník přednášek Hornická Příbram, Rudné doly n.p. Příbram, Dokumentační fond CMC (online) [cit. 2021.02.09], dostupné z <<http://www.mining.cz/texty/brezovky/history.htm>>

32. Město Příbram ©2012, 2014: oficiální web města: historie (online) [cit. 2021.02.18], dostupné z <<https://pribram.eu/mesto-pribram/o-meste/historie.html>>

33. Tlustoš P., Száková J., Šichorová K., Pavlíková D., Balík J.: Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR (online) [cit. 2021.01.21], dostupné z <https://docplayer.cz/15740731-Rizika-kovu-v-pude-v-agroekosystemech-v-cr.html#show_full_text>

34. Vácha R., 2019: Kontaminace půdy (online) [cit. 2021.02.21], dostupné z <<https://www.ctpz.cz/vyzkum/kontaminace-pudy-857>>