

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta životního prostředí**

**Katedra geoenvironmentálních věd**



## **Rizikové kovy a polokovy v půdním prostředí**

**Bakalářská práce**

Autor: Dávid Kuruc

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová, PhD.

© 2021 ČZU v Praze



# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Dávid Kuruc

Environmentální vědy  
Aplikovaná ekologie

Název práce

**Rizikové kovy a polokovy v půdním prostředí**

Název anglicky

**Hazardous metals and metalloids in soil environment**

---

### Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na rizikové (polo)kovy v půdním prostředí. První část práce bude zaměřena na detailní rešerši týkající se charakteristiky půd, vlivů na změny podmínek mobility těchto prvků a možných způsobů remediace znečištěných půd. Experimentální část práce bude zaměřena na charakterizaci vybraných půdních vzorků. Pro tyto účely bude provedena série experimentů, kde bude stanoveno celkové složení půd pomocí rozkladu v kyselinách, dále budou měřeny hodnoty pH půd, kationtová výměnná kapacita (CEC) a další parametry. Výsledné hodnoty rizikových prvků z konkrétních lokalit budou porovnány s limitními hodnotami v půdách podle legislativy. Dostupnost (polo)kovů a způsob jejich navázání v půdě budou studovány pomocí jednoduchých a sekvenčních extrakcí. Kontaminace půd bude rovněž posouzena v závislosti na míře antropogenní činnosti na vybraných lokalitách. Získané výsledky budou detailně popsány, vysvětleny a shrnuty formou diskuse.

### Metodika

První část práce bude věnována zpracování důkladné literární rešerše na základě dostupné literatury (doporučené a vyhledané). Literární rešerše bude zaměřena na několik témat: 1) Charakteristika půd (včetně vlivu podmínek na mobilitu prvků), 2) Charakteristiku vybraných (polo)kovů, 3) Principy extrakcí rizikových (polo)kovů z půd, 4) Způsoby remediace. Experimentální část práce bude věnována detailní charakterizaci vybraných půd. Tato část práce bude rozdělena na několik dalších částí: 1) Metodika provedených experimentů a analýz, 2) Získané výsledky, 3) Diskuze získaných výsledků. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

## Doporučený rozsah práce

30-40

## Klíčová slova

rizikové kovy, polokovy, extrakce, remediace, kontaminanty, charakterizace půd, rozklady půdy, spektroskopie

---

## Doporučené zdroje informací

- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize? J. Hazard. Mater. 266, 141-166.
- EPA, 2007. Method 3051a, Microwave Assisted Acid Digestion of Sludges, Sediments, Soils, and Oils. US-EPA, Washington, DC.
- ISO 10390, 2005. Soil quality e Determination of pH.
- McLean, J. E., Bledsoe, B.E., 1992. Behavior of metals in soils. EPA/540/S-92/018, U.S. EPA Cincinnati, OH.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. Eng. Geol. 60, 193-207.
- Quevauviller, P., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. Trac. Trends Anal. Chem. 17, 289-298.
- 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. J. Environ. Monit. 2, 228-233.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Anal. Chim. Acta 436, 309-323.
- 

## Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

## Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

## Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 7. 3. 2021

**prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 8. 3. 2021

**prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.**

Děkan

V Praze dne 08. 03. 2021

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma "Rizikové kovy a polokovy v půdním prostředí" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce, Ing. Barbory Hudcové, PhD. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze 22.3.2021

---

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucí práce Ing. Barboře Hudcové, PhD. za odborný dohled během praktické části této bakalářské práce a za konzultace v celém jejím průběhu. Veliký vděk patří mojí rodině za podporu během studia, dále Tommymu Punie za poskytnutí vzorku půdy pro praktickou část této práce a laboratorním technikům za asistenci při analýzách vzorků.

## Abstrakt

Tato bakalářská práce porovnává obsah rizikových kovů a polokovů v půdách, konkrétně ve třech vzorcích z různých lokalit (soukromá zahrada, zemědělské pole a areál metalurgické společnosti). První část práce je zaměřena na představení všeobecných chemicko-fyzikálních charakteristik půdy, rizikových anorganických kontaminantů, faktorů ovlivňujících jejich mobilitu v prostředí a vhodné způsoby remediacce tohoto znečištění. Kovy a polokovy se vyskytují v půdě v různě využitelných (mobilních) formách, což ovlivňuje jejich příjem a využití živými organismy. Cílem této práce je proto také rozlišit v jaké formě jsou jednotlivé kontaminanty v porovnávaných vzorcích obsažené. V rámci experimentální části práce byli kromě koncentrací jednotlivých (polo)kovů zkoumány i hodnoty pH, elektrické vodivosti (EC), kationtové výměnné kapacity (CEC), obsah celkového uhlíku (TC) a dusíku (TN) a celkového organického uhlíku (TOC) u všech vzorků půd. Byly provedeny jednoduché a sekvenční extrakce (polo)kovů, přičemž jednotlivé frakce měly odhalit, v jak využitelné formě se jednotlivé prvky vyskytují. Analýzy vzorků byly provedené pomocí optické emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP/OES). Získané výsledky byly následně zpracovány a porovnány. Výsledky měření poukázaly na nejvyšší obsah rizikových prvků v areálu železáren, zatímco vzorek ze soukromé zahrady měl nejnižší hodnoty kontaminantů.

**Klíčová slova:** rizikové kovy, polokovy, extrakce, remediacce, kontaminanty, charakterizace půd, rozklady půdy, spektroskopie

## **Abstract**

This bachelor's thesis compares amounts of hazardous metal(loid)s in soil, particularly in three soil samples from different locations (private garden, agricultural field and area of metallurgical plant). The first part of the paper focuses on introduction to the basic physicochemical properties of soil, hazardous inorganic contaminants, factors influencing mobility of those contaminants and appropriate means of remediation of such contamination. Metal(loid)s occur in soil in many forms with different mobility which consequently affects their uptake and usability by living organisms. Therefore, the aim of this theses is to differentiate between these forms of metal(loid)s in the compared samples as well. In the experimental part of the thesis were not only measured the concentrations of metal(loid)s, but also values of pH, electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC), total carbon (TC) and nitrogen (TN) content and total organic carbon content (TOC) in all soil samples. Single and sequential extractions of metal(loid)s were performed where each fraction of the extraction corresponded to different state of mobility of those metal(loid)s. Analysis of samples were carried out with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP/OES). Results were then analyzed and compared. Results showed the highest amounts of hazardous metal(loid)s in the area of metallurgical plant while the private garden soil sample showed the least amounts of contaminants.

**Keywords:** hazardous metals, metalloids, extraction, remediation, contaminants, soil characterization, soil decomposition, spectroscopy



# Obsah

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>3</b>
<b>3. LITERÁRNÍ REŠERŠE .....</b>	<b>4</b>
3.1 DEFINICE A FUNKCE PŮDY .....	4
3.2 CHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY PŮDY .....	4
3.2.1 <i>Organická a minerální složka půdy</i> .....	5
3.2.3 <i>Organický uhlík a dusík v půdě</i> .....	6
3.2.4 <i>Prvky v půdě</i> .....	7
3.2.5 <i>Reakce půdy a pH</i> .....	8
3.3 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI PŮDY .....	9
3.3.1 <i>Pevná fáze půdy</i> .....	9
3.3.2 <i>Kapalná fáze půdy</i> .....	10
3.3.3 <i>Plynná fáze půdy</i> .....	11
3.3.4 <i>Barva půdy</i> .....	11
3.3.5 <i>Elektrická vodivost a zasolení půdy</i> .....	11
3.4 KOLOIDNÍ VLASTNOSTI SLOŽEK A SORPCE V PŮDĚ .....	12
3.5 CHARAKTERISTIKA RIZIKOVÝCH (POLO)KOVŮ .....	13
3.5.1 <i>Rizikové (polo)kovy v legislativě</i> .....	14
3.5.2 <i>Vybrané rizikové (polo)kovy</i> .....	15
3.5.3 <i>Mobilita rizikových (polo)kovů v půdách</i> .....	25
3.6 PRINCIP EXTRAKCÍ RIZIKOVÝCH (POLO)KOVŮ .....	31
3.7 MOŽNÉ ZPŮSOBY REMEDIACE KONTAMINOVANÝCH PŮD .....	35
<b>4. METODIKA PRÁCE .....</b>	<b>38</b>
4.1 POPIS LOKALIT .....	38
4.1.1 <i>Lemešany, SR</i> .....	38
4.1.2 <i>Nedrahovice, ČR</i> .....	38
4.1.3 <i>Komárov, ČR</i> .....	39
4.2 ODBĚR A PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	39
4.3 ROZKLADY A MĚŘENÍ VZORKŮ .....	40
4.3.1 <i>Sekvenční extrakce kovů</i> .....	40
4.3.2 <i>Sekvenční extrakce polokovů</i> .....	41

4.3.3 Jednoduché extrakce .....	42
4.3.4 pH .....	42
4.3.5 Celkový (organický) uhlík a celkový dusík – TOC/TC/TN .....	43
4.3.6 Elektrická vodivost – EC .....	43
4.3.7 Kationtová výměnná kapacita – CEC.....	43
4.3.8 Pseudototální rozklad.....	43
4.4 ICP/OES .....	44
4.5 INTERPRETACE VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ.....	45
<b>5. VÝSLEDKY .....</b>	<b>46</b>
<b>6. DISKUSE.....</b>	<b>52</b>
<b>7. ZÁVĚR.....</b>	<b>54</b>
<b>8. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>55</b>
<b>9. PŘÍLOHY .....</b>	<b>61</b>

# 1. Úvod

Za posledních několik desetiletí se stalo znečištění půd chemickými látkami významným problémem, který s ohledem na množství takto postižených lokalit nemá tendenci ubývat. Existuje široká škála chemických kontaminantů, které představují nebezpečí pro řadu živých organismů včetně člověka, přičemž jejich účinek a toxicita se značně liší. Podle jejich chemické struktury dělíme tyto kontaminanty na organické (např. pesticidy, fungicidy, herbicidy, plasty) a anorganické (např. minerální hnojivá, elektronický odpad – rizikové kovy a polokovy). Oba tyto typy kontaminantů vznikají mimo jiné jako vedlejší produkty chemického průmyslu nebo během spalování fosilních paliv.

V porovnání s jinými kontaminanty jsou však rizikové kovy a polokovy (dál jen „(polo)kovy“) obzvláště nebezpečné kvůli jejich perzistenci a všudypřítomnosti v životním prostředí. Navíc na rozdíl od organických kontaminantů nepodléhají biologické nebo chemické degradaci (McLean & Bledsoe 1992). I když jsou některé (polo)kovy v určitém množství nezbytné (esenciální) pro život a růst organismů, ve velkých koncentracích vykazují toxicitu pro rostliny, živočichy, a nakonec i pro člověka. Dlouhodobé vystavení se i malým dávkám rizikových (polo)kovů má za následek neurologické a fyzické degenerativní procesy včetně nádorových onemocnění (Brevik et al. 2020).

Největším úložištěm chemických kontaminantů v pozemských ekosystémech je půda. Rizikové (polo)kovy se do ní v současnosti dostávají hlavně skrz antropogenní procesy, např. vypouštěním domácích a průmyslových odpadních vod, přetokem znečištěných území, ale jejich zdrojem je i samotná litosféra (např. geologické podloží dané lokality a mateční horniny) a atmosféra (např. dálkový transport kontaminantů). Antropogenní činnost je zvláště nebezpečným zdrojem znečištění rizikovými (polo)kovy, a to převážně kvůli formě, v jaké se tyto prvky dostávají do životního prostředí. Jakmile se rizikové (polo)kovy dostanou do životního prostředí (např. přes čističky odpadních vod), akumulují se a kvůli jejich nízké biodegradabilitě (a tudíž vysoké schopnosti přetrvávat v životním prostředí) se dále dostávají do řek a jezer, adsorbují se na částice půdy nebo se infiltrují do podzemní vody, která je důležitým zdrojem pitné vody (Mulligan et al. 2001).

Všechny půdy přirozeně obsahují stopová množství rizikových (polo)kovů, tudíž jejich pouhá přítomnost není jasným důkazem kontaminace půdy. Koncentrace rizikových (polo)kovů v nekontaminované půdě souvisí převážně s geologií mateční horniny. V závislosti na místní geologii proto může hodnota určitých (polo)kovů přesáhnout běžný rozsah jejich koncentrací, nicméně (polo)kovy takového původu jsou málokdy biologicky využitelné, na rozdíl od těch antropogenního původu (Bolan et al. 2014).

Rizikové (polo)kovy se mohou vyskytovat ve vodě a půdě v různých formách, přičemž každá z nich je pro organismy jinak využitelná. Při zhodnocení míry kontaminace půd mají proto velký přínos sekvenční extrakce, kde každý její stupeň odpovídá bio-využitelnosti (mobilitě), a tím pádem i toxicitě daného (polo)kovu. Na základě toho je pak dále možné vybrat vhodné metody remediacce, které se obecně dělí na mobilizaci těchto (polo)kovů a následnou fytoextrakci nebo vymytí z půdy; anebo jejich imobilizaci.

I přes dosavadní výzkum věnující se znečištění půd a metodám jejich remediacce existuje v dnešní době stále celá řada lokalit, kde se vyskytují zvýšené koncentrace rizikových (polo)kovů. Je proto nezbytné půdy v takto kontaminovaných lokalitách analyzovat, a to nejen celkové koncentrace rizikových (polo)kovů ale i ostatní parametry, a na základě získaných výsledků pak vyhodnotit potenciální nebezpečí pro živé organismy a následně zvolit vhodný způsob remediacce. Snahou lidstva do budoucna by mělo být větší povědomí a celkový zájem o tuto problematiku, jelikož je to právě půda, bez čeho bychom neměli obživu a tím pádem ani život.

## 2. Cíle práce

Práce je rozdělena na literární rešerši, která shrnuje známé poznatky o tématu a praktickou část, která zkoumá a porovnává obsah rizikových (polo)kovů v půdních vzorcích z vybraných lokalit. Rešeršní část bude zaměřena na obecné charakteristiky půd včetně vlivu změn podmínek na mobilitu prvků, kontaminaci půd (včetně reálných lokalit) a způsobům remediace (včetně reálných postupů na lokalitách). Praktická část je zaměřená na charakterizaci vybraných půdních vzorků a má definované cíle:

- Měření, vyhodnocení a porovnání obsahu rizikových (polo)kovů v třech vybraných lokalitách a následné odůvodnění výsledků na základě dostupných poznatků a použité literatury.
- Porovnání výsledků měření ve vybraných lokalitách s platnou legislativou o znečištění půd, konkrétně s vyhláškou č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
- Vyhodnocení souvislosti mezi mírou antropogenní činnosti ve vybraných lokalitách a stupně jejich kontaminace.
- Návrh možných způsobů remediace pro kontaminované lokality.

### **3. Literární rešerše**

#### **3.1 Definice a funkce půdy**

Půda je definována jako přírodní útvar, který vznikl vlivem pedogenetických faktorů na rozhraní litosféry a atmosféry (případně hydrosféry) v pedogenetickém procesu a je jednou ze složek životního prostředí (Šarapatka 2014). Jednodušší definice říká, že půda je povrchová vrstva souše, která je formovaná působením půdotvorných faktorů a podmínek. Mezi takové faktory se řadí matečné horniny, jejichž zvětráváním půda vzniká; klima, v němž se půda utváří; půdní organismy a vegetace, které využívají půdu pro životní prostor a také jako zdroj živin a následně tyto živiny svým rozkladem do půdy vrací; a nakonec jsou faktorem i voda a lidská činnost. Všechny tyto faktory mají společný vliv, jelikož jsou vzájemně propojené a žádný z nich nepůsobí samostatně. Půdotvornými podmínkami jsou čas a reliéf. Na rozdíl od půdotvorných faktorů je jejich působení na formování půdy spíše pasivní (Pavlů 2018).

Půdní ekosystémy se na světě vyskytují od mikro-habitatů po ekosystémy velikosti celé krajiny, přičemž samotné živé organismy do velké míry ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti půdy. Půdní ekosystémy jsou epicentrem poskytujícím nejrozličnější funkce pro životní prostředí a člověka, kterými jsou zejména primární produkce organické hmoty, rozkladní a syntetické procesy, koloběh živin v přírodě, udržení stability klimatu skrz fixaci nebo uvolňování dusíku a uhlíku, a nakonec také regulace a zadržování škůdců, chorob a kontaminantů (Brevik et al. 2015).

Půda má mnoho důležitých funkcí, výše zmíněné patří mezi tzv. mimoprodukční funkce, které jsou pro život na Zemi kritické a jejich narušení může mít pro lidstvo velmi nepříznivé následky. Dalším druhem funkce je tzv. produkční, která je důležitá hlavně pro člověka, jelikož se zde půda bere jako využitelný zdroj a myslí se tím její úrodnost a schopnost produkce (Pavlů 2018).

#### **3.2 Chemické charakteristiky půdy**

Chemismus půd, kterému se věnuje vědní disciplína zvaná pedochemie, je komplexní problematika. Nový výzkum, díky němuž se získávají nové poznatky, probíhá neustále. V této bakalářské práci budou proto shrnuty a popsány zejména

charakteristiky potřebné pro interpretaci výsledků získaných v rámci experimentální části práce.

### **3.2.1 Organická a minerální složka půdy**

Jako celek je půda tvořena jednotlivými složkami. Tyto složky lze charakterizovat z několika hledisek, přičemž lze v tomto dělení pokračovat do nejmenších detailů. Lze je vymezit na živé a neživé, neživé se dále dělí z chemického hlediska na organické, minerální nebo směs těchto dvou (tzv. organominerální). Po stránce fyzikálního skupenství se pak v půdě nachází pevná, kapalná a plynná fáze (Pavlů 2018).

#### **Organická složka půdy**

Veškeré neživé organické látky nacházející se na povrchu půdy nebo v ní tvoří přes 80 % celkové organické hmoty v půdě. Jedná se o odumřelé části organismů v různém stupni rozkladu a resyntézy, přičemž jsou tyto látky vázané na minerální složku. Rozklad organické hmoty je součástí pedogeneze, nejlépe podléhají rozkladu bílkoviny a celulóza, pomaleji lignin, lipidy a trísloviny. Typy přeměny organické hmoty podle podmínek, v jakých tento proces probíhá, jsou mineralizace, ulmifikace a karbonizace a nakonec humifikace (Pavlů 2018).

Mineralizace je komplikovaný proces, který probíhá ideálně v aerobním prostředí. Principem mineralizace je přeměna komplexních organických látek vlivem zejména aerobních bakterií na jednodušší anorganické a minerální látky (např.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ). Ulmifikace a karbonizace (rašelinní a uhelnatění) na rozdíl od mineralizace probíhají v anaerobních podmínkách a jsou charakteristické neúplným rozkladem organické hmoty, zejména těžko rozložitelného ligninu. Výsledkem ulmifikace je rašelina, karbonizací vzniká humusové uhlí. Humifikace je proces, kde vznikají vlivem mikroorganismů při střídání aerobních a anaerobních podmínek komplexní organické sloučeniny, nazývané huminové látky, jejichž chemické složení závisí jak na výchozím materiálu, tak na podmínkách, ve kterých vznikaly. Huminovými látkami jsou huminové kyseliny, fulvokyseliny a humin (Pavlů 2018).

#### **Minerální složka půdy**

V závislosti na druhu mateční horniny, jejíž zvětrávání se významně podílí na procesu pedogeneze je tvořen výsledný podíl minerálů v půdě. Tato složka se velikostně pohybuje od koloidních částic, které nepřesahují 2  $\mu m$  až po balvany, takže

již pouhá velikost částic udává vlastnosti půdy. Podloží ovlivňuje do velké míry kyselost půdy, proto u kyselých půd převažují minerály jako křemen a kyselé typy živců. Naopak u půd na bazických substrátech tvoří podloží z větší části bazické živce a tmavé minerály (např. turmalíny, amfiboly) a podíl křemene je menší. U karbonátových substrátů se pak vyskytuje kalcit a u sedimentárních matečných hornin se zastoupení minerálů může lišit. Rozlišujeme primární a sekundární minerály, přičemž primární jsou původní neboli minerály tvořící matečnou horninu. Sekundární jsou přeměněné minerály, které mají větší zastoupení v samotné půdě (Pavlů 2018).

Zvětrávání je pedogenetický proces vznikající důsledkem interakcí litosféry s atmosférou nebo hydrosférou. Horniny při tom zvětrávají různým způsobem, a to buď fyzikálně (mrznutím vody a různou tepelnou roztažností), chemicky (rozpuštěním, hydratací, redoxními reakcemi nebo hydrolýzou), anebo biologicky (rostoucí kořeny rostlin v puklinách,  $\text{CO}_2$  vydechovaný organismy měnící se v kyselinu  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Právě vlivem chemického zvětrávání dochází k přeměně primárních minerálů na sekundární. (Pavlů 2018).

Minerální složka půdy představuje významnou pevnou fázi v půdě, proto o ní budou uvedeny další informace i v kapitole 3.3 o fyzikálních vlastnostech půdy, kde je popsána spolu s ostatními typy fází.

### **3.2.3 Organický uhlík a dusík v půdě**

V souvislosti se složkami půdy jsou důležitými ukazateli kvality a funkce půdy celkový organický uhlík (TOC) a celkový dusík (TN) v půdě. Pedosféra slouží jako největší a nejdůležitější úložiště uhlíku na světě. Díky této vlastnosti má půda schopnost do velké míry ovlivňovat klimatické podmínky na Zemi. Do půdy se uhlík a dusík dostávají zejména rozkladem rostlin a živočichů, ale i antropogenní činností. (Avramidis et al. 2015). Organický uhlík tvoří přibližně 58 % organické hmoty (humusu) a je velmi důležitým faktorem úrodnosti půdy. Vynásobením obsahu TOC v půdě přepočítávacím koeficientem 1,724 získáme obsah humusu v půdě. Pro kvalitativní vyjádření složení humusu se používá poměr TOC:TN, přičemž výsledný poměr  $< 10$  je ukazatelem dobré kvality humusu. Samotný obsah TOC je ovšem poměrně nespecifický a neudává konkrétní zastoupení huminových kyselin a fulvokyselin v půdě (Sánka & Materna 2004). Kromě TOC se měří celkový uhlík (TC), který je tvořen součtem celkového organického (TOC) a anorganického (IC) uhlíku



v půdě. Platí tedy vztah, že  $TC = TOC + IC$ . Anorganický uhlík zahrnuje všechny anorganické formy uhlíku, jako například uhličitany, hydrogenuhličitany a rozpuštěný  $CO_2$  (Avramidis et al. 2015).

### 3.2.4 Prvky v půdě

Z hlediska zastoupení v půdě se jednotlivé prvky dělí na makroelementy a mikroelementy. Největší zastoupení mají kyslík, křemík, hliník a železo, jejich podíl dohromady dosahuje až 90 %. Kyslík v půdě tvoří až 50 % a nachází se jak v anorganické složce minerálů, tak i v organické, kde je jedním z hlavních prvků organických látek. Vysoký podíl křemíku, hliníku a železa vyplývá z jejich zastoupení jako hlavních prvků v silikátech a celkově v matečních horninách (Šarapatka 2014).

Dusík, draslík a fosfor jsou další makroelementy, které se ale na rozdíl od předchozích prvků nachází v půdě především v souvislosti s organickou složkou. Jsou to prvky, které slouží jako hlavní minerální živiny. Dusík je součástí veškerých organických dusíkatých látek v organismech a do půdy se dostává fixací atmosférického dusíku rostlinami. Do půdy se může dostat také formou kyselých dešťů, v půdě má v průměru 0,15 % zastoupení. Draslík zajišťuje správné fyziologické pochody a jeho nedostatek má za následek narušení syntézy celé řady důležitých látek. Jeho zastoupení v půdě je v průměru 1,3 %. Většina draslíku se vyskytuje v půdě ve formě málo rozpustných minerálů, které jsou pro rostliny málo využitelné, pouze malá část je ve snadno přístupné formě. Fosfor se nachází v nukleových kyselinách, fosfolipidech, je hlavním prvkem v ATP (adenosintrifosfát) a ABP (adenosinbifosfát) v živých organismech. Jeho výskyt v půdě je zároveň i v anorganické formě, konkrétně jako součást málo rozpustných minerálů (např. apatit) anebo ve formě fosfátů Al a Fe. Jeho obsah v půdě je kolem 0,08 % (Šarapatka 2014).

Mikroelementy jsou prvky, jejichž koncentrace v půdě je menší než 0,0001 %, v některých případech se však procesem bio-akumulace může tento obsah rapidně zvýšit. Jedná se o prvky jako B, Cl, Co, Cu, I, F, Mn, Mo, V, Zn atd. Řadí se sem i rizikové (polo)kovy, na které je tato práce zaměřena. Jejich obsah v půdě se významně liší od konkrétního půdotvorného substrátu a procesu. Vyskytují se v půdě v organické, anorganické a chelátové (navázané na organické látky) formě a v různém oxidačním stupni, což ovlivňuje jejich dostupnost pro živé organismy. Využitelnost pro organismy do velké míry ovlivňuje také pH půdy (Šarapatka 2014).

### 3.2.5 Reakce půdy a pH

Půdní reakce je důležitá vlastnost půdy, která udává, jestli je půda kyselá, neutrální nebo zásaditá. Jedná se o množství volně disociovaných iontů v půdním roztoku (kapalná fáze půdy). Má velký vliv na reakce jednotlivých prvků v půdě (rozpuštění nebo precipitaci), růst a vývoj rostlin, složení a životní podmínky pro edafon, a nakonec i na samotné půdotvorné procesy (intenzitu zvětrávání a typ půdní struktury) (Sáňka & Materna 2004)

Ke kvantitativnímu vyjádření půdní reakce slouží zkratka pH, která je definována jako záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových  $H^+$  iontů. Hodnota pH 7 je neutrální. V případě, že je pH nižší než 7 (např. pH 5, které vystihuje koncentraci  $H^+$  iontů  $10^{-5} M$ ), je půdní prostředí kyselé. Hodnota pH vyšší než 7 (např. pH 8, které vyjadřuje koncentraci  $H^+$   $10^{-8} M$ ) popisuje prostředí zásadité. Platí při tom, že půda s hodnotou pH 8 má 1000x menší koncentraci  $H^+$  iontů než půda s pH 5, jelikož se jedná o logaritmickou stupnici se základem 10 (Šarapatka 2014).

Obecně platí, že v oblastech s vyšším podílem srážek je půdní reakce kyslejší, jelikož dochází k vyplavování bazických kationtů ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) z povrchových vrstev půdy. Naopak v suchých oblastech bývá půdní reakce zásaditá. Reakce půdy se pohybuje od silně kyselé až po silně alkalickou (Šarapatka 2014).

#### Aktivní a potenciální půdní reakce

Při aktivní půdní reakci se volné  $H^+$  ionty nachází v půdním roztoku, do kterého se dostaly disociací z minerálních a organických kyselin nebo koloidů. Tuto formu reakce je možné měřit přidáním demineralizované  $H_2O$  k půdnímu vzorku (Sáňka & Materna 2004).

Potenciální půdní reakce se dále dělí na výměnnou a hydrolytickou. Společné pro oba typy je to, že kromě volných  $H^+$  iontů v půdním roztoku jsou další výměnné  $H^+$  ionty adsorbované na tuhé části půdy, které ovšem pouhá voda není schopna uvolnit. V neutrálním roztoku soli (např.  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ) kationt (např.  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) nahradí adsorbovaný  $H^+$  iont, který je již schopen se dostat do kapalně fáze půdního roztoku a je možné změřit jeho koncentraci. Tento typ reakce se nazývá výměnná. U typu hydrolytické reakce se používají alkalické roztoky solí, kdy se uvolní i  $H^+$  ionty, které se neuvolnily ani výměnnou reakcí. Hodnota pH u potenciální reakce bude vždy nižší nebo stejná (vyšší nebo stejná koncentrace  $H^+$  iontů) než u aktivní reakce (Šarapatka

2014). Porovnání aktivní a výměnné reakce s příslušnými hodnotami pH znázorňuje následující tabulka (Tabulka 1).

*Tabulka 1: Dělení půd podle hodnot aktivní (pH/H<sub>2</sub>O) a výměnné reakce (pH/KCl) (Šarapatka 2014).*

reakce	pH/H <sub>2</sub> O	pH/KCl
silně kyselá	< 4,9	< 4,5
kyselá	4,9 - 5,9	4,5 - 5,5
slabě kyselá	5,9 - 6,9	5,5 - 6,5
neutrální	6,9 - 7,2	6,5 - 7,2
slabě alkalická	7,2 - 8,0	-
alkalická	8,0 - 9,4	-
silně alkalická	> 9,4	-

### 3.3 Fyzikální vlastnosti půdy

Jak bylo zmíněno dříve v textu, půda je složena ze třech fází, a to kapalná, tuhá a plynná. Fyzikální charakteristika půdy popisuje vzájemný vztah mezi těmito fázemi, barvu půdy a další půdní vlastnosti.

#### 3.3.1 Pevná fáze půdy

Pevnou fází půdy tvoří podíl tuhých organických a minerálních látek. Podle podílu těchto dvou komponentů se rozlišuje půda na organickou a minerální. V naší oblasti se vyskytují hlavně minerální půdy, u kterých tvoří organické látky 5 % a minerální část kolem 45 % objemu půdy. Zbylých 50 % objemu tvoří kapalná a plynná fáze, která vyplňuje póry mezi tuhou složkou. Jak již bylo zmíněno, minerální složka se značně liší ve velikosti, což závisí především na mateřské hornině. Hrubozrnější a písčité půdy jsou tvořeny hůře zvětrávanými minerály (např. křemen) tvořící mateřskou horninu. Naopak jemnější jílovité půdy jsou tvořeny lehce zvětrávanými minerály. Dle velikosti částic rozlišujeme zrnitostní frakce na jílnaté částice (<0,01 mm), prach (0,01-0,05 mm), práškovitý písek (0,05-0,10 mm) a písek (0,10-2,00 mm) (Šarapatka 2014). Do pevné části patří i nejmenší koloidní částice, o kterých bude uvedeno více informací v kapitole 3.4.

Podle obsahu a podílu různých frakcí se liší půdy na lehké, střední a těžké. Lehké půdy jsou tvořeny do 20 % jílnatými částicemi a podíl koloidů je malý. Tyto

půdy jsou vzdušné a sypké, lehce se obdělávají ale zároveň snadno podléhají vyplavování živin. Střední půdy jsou tvořeny jílnatými částicemi (20-45 %) a prachem (40-60 %), mají optimální podmínky pro biologickou činnost. Těžké půdy mají obsah jílnatých částic větší než 45 %, což způsobuje malou propustnost a nižší biologickou aktivitu (Šarapatka 2014).

Jelikož nejsou pevné části půdy kompaktní, vzniká mezi jednotlivými částicemi prostor, tzv. póry. Tyto volné prostory jsou zaplněny kapalnou a plynnou fází půdy. Do velké míry ovlivňuje velikost pórů zastoupení jednotlivých zrnitostních frakcí (Sánka & Materna 2004).

### **3.3.2 Kapalná fáze půdy**

Hlavním zdrojem vody v půdě je srážková a podzemní voda. Mezi další zdroje půdní vody patří například povrchový přítok, voda antropogenního původu (zavlažování), výpar či kondenzace vody z organismů atd. Koloběh vody v přírodě je dynamický proces, kapalná složka půdy se proto pořád mění a není statická. (Pavlu 2018)

Obsah vody v půdě je průměrně cca 20-30 %, přičemž forma, v jaké se vyskytuje se liší. Chemicky vázaná voda je součástí různých molekul a sloučenin (organismů, minerálů i chemických látek) a její uvolnění je podmíněno vysokou teplotou (cca 400 °C). Takto vázaná voda ovšem není součástí půdní vody ani půdního roztoku. Hygroskopická voda je silně vázána molekulárními silami na povrchu částic ze vzdušné vlhkosti, neúčastní se rozpouštění a je nepohyblivá. Když se částice nasatí touto vlhkostí, zbytková voda se na nich zachytí jako tzv. obalová voda. Tato forma je pořád málo pohyblivá a je proto také obtížně přijatelná pro rostliny. Kapilární voda vyplňuje prostory pórů, které jsou tak úzké, že kapilární síly převažují nad gravitačními silami působícími na vodu. V širších prostorech a puklinách hornin se nachází gravitační voda, která může dosáhnout až hladiny podzemní vody. Další formou vody v půdě je vlhkost. (Šarapatka 2014).

Kapalná fáze zahrnuje jak půdní vodu, tak i půdní roztok, který je tvořen rozpuštěnými organickými a anorganickými sloučeninami v půdní vodě. Jeho složení je proměnlivé v závislosti na mnoha faktorech. Mezi hlavní z nich patří složení zdrojové vody, teplota a proudění vzduchu, klima, biologická aktivita organismů a mikroorganismů, složení organické a anorganické částí půdy, a nakonec i půdní

reakce, které rovněž ovlivňují složení půdního roztoku. Jeho důležitou funkcí je zajištění pohybu látek a živin pro organismy a průběh celé řady chemických reakcí (Pavlů 2018).

### 3.3.3 Plynná fáze půdy

Půdní vzduch vyplňuje póry, které nejsou zaplněny půdní vodou a roztokem a jeho podíl v půdě je 20-30 %. Jde v podstatě o atmosférický vzduch s pozměněným složením, který má velký význam pro celou řadu chemických reakcí a mikrobiologický rozklad, zejména při aerobních procesech. Nachází se v půdě ve formě volně pohyblivé nebo vázaný na pevnou a kapalnou fázi, vlivem různých fyzikálních vazeb (Pavlů 2018).

Z důvodu malého zastoupení autotrofních organismů v půdě má půdní vzduch na rozdíl od atmosférického vzduchu vyšší obsah  $\text{CO}_2$  a nižší obsah  $\text{O}_2$ , přičemž koncentrace  $\text{O}_2$  může ve velkých hloubkách klesat na pouhých 5 %. Při nízké půdní reakci vzniká kyselina  $\text{H}_2\text{CO}_3$  reakcí  $\text{CO}_2$  s půdní vodou. Provzdušnění půdy závisí na více faktorech, jako například na vlhkosti (vyšší vlhkost vytěsňuje vzduch), výměnou plynů mezi půdou a atmosférou a rozkladem organické hmoty (Šarapatka 2014).

### 3.3.4 Barva půdy

Složení půdy a akumulace jednotlivých půdních složek dávají půdě specifickou barvu, která patří mezi hlavní geomorfologické znaky půdy. Sloučeniny železa dávají půdě žlutou, červenou nebo hnědou barvu. V anaerobním prostředí může nabývat zelenavé nebo namodralé barvy. Bělavou, šedou nebo žlutavou barvu půdě dává uhličitán sodný a kaolinit (jílový minerál). Sloučeniny manganu zbarvují půdu hnědočervené až nafialověle. Organická složka (humus) barví zejména povrchové vrstvy tmavě hnědě až černě (Šarapatka 2014).

### 3.3.5 Elektrická vodivost a zasolení půdy

Zasolení půdy je důležitým parametrem kvality půdy a její produkční schopnosti. Tato charakteristika vyjadřuje celkový obsah rozpuštěných a lehce rozpustných anorganických solí v půdě včetně nabitých iontů (např.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Akumulace solí, a tím způsobené zvýšené zasolení půd, vzniká především zvýšenou evapotranspirací vody a následným zkoncentrováním solí v půdě. Pro rostliny má zasolení půdy mnoho negativních

účinků, jako například redukce růstu, a tím i snížení produkce, nebo znesnadnění příjmu vody rostlinami kvůli osmotickému tlaku. Zasolení půdy se kvantitativně měří několika metodami, často používanou je měření elektrické vodivosti (EC). Tato metoda využívá elektrického proudu, který je veden roztokem půdy. V závislosti na obsahu solí se mění odpor, který musí elektrický proud překonat. Elektrická vodivost je měřicím přístrojem vypočítaná jako inverzní hodnota k elektrickému odporu (Corwin 2003). Sážka a Materna (2004) popisují EC jako veličinu, která má vztah k CEC a obsahu jílu v půdě. EC tedy závisí jak na obsahu solí, tak i na textuře půdy.

### **3.4 Koloidní vlastnosti složek a sorpce v půdě**

Koloidy jsou částice jak organického, tak i anorganického původu, které jsou charakterizovány velkou plochou povrchu vzhledem ke svojí velikosti, která činí méně než 2  $\mu\text{m}$ . Ve srovnání s hrubým pískem má při stejné hmotnosti koloidní jíl 1000x větší povrch. Kvůli jejich malé velikosti je není možné sledovat pod světelným mikroskopem, pouze pomocí elektronového mikroskopu. Velký povrch koloidů se uplatňuje při sorpci prvků v půdě, které jsou na koloidy navázané a nepodléhají proto vyplavování. Sorpci se rozumí poutání látek v půdě a její mechanismus je závislý na náboji koloidu, který může být kladný nebo záporný, mimo tropických oblastí mají však půdy většinou záporný náboj. Nejčastější látky, které tvoří koloidy, jsou sekundární jílové minerály, hydratované oxidy Fe a Al, silikáty hliníku (alofán) a amorfni jíly, a nakonec humus. Sorpce prvků nemusí probíhat jen na povrchu koloidů, existuje několik dalších mechanismů, např. mechanická, fyzikální, fyzikálně-chemická nebo biologická sorpce atd. (Šarapatka 2014).

#### **Sorpce kationtů a kationtová výměnná kapacita (CEC)**

Koloidy se záporným nábojem, zvané acidoidy, přitahují ionty s kladným nábojem (kationty), a to hlavně  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Kationty jsou na acidoidy adsorbovány různými silami v závislosti na faktorech jako jsou půdní reakce, koncentrace jednotlivých kationtů v půdním roztoku a množství dešťových srážek. V kyselých půdách např. převládá adsorpce  $\text{H}^+$  a  $\text{Al}^{3+}$ , v zásaditých půdách zase  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Půdní sorpční komplex je jakýsi prostor pro veškerý typ sorpce látek v půdě. Platí přitom, že jeho velikost je dána vlastnostmi půdních částic. Například vrstevnaté jílové minerály kvůli velkému povrchu adsorbují látky lépe než částice křemene,

nejlepší prostor pro sorpci ale poskytují organické sloučeniny, zejména huminové látky (Pavlů 2018).

Kationtová výměnná kapacita půdy kvantitativně vyjadřuje půdní sorpční komplex a je definována jako množství iontů, které může půda sorbovat. Měří se v jednotkách  $\text{mmol.kg}^{-1}$  a popisuje kolik  $\text{mmol}$  monovalentního kationu může 1  $\text{kg}$  půdy sorbovat nebo vyměnit za jiný monovalentní kationt. Hodnota  $210 \text{ mmol.kg}^{-1}$  tedy znamená, že půda může sorbovat buďto  $210 \text{ mmol}$  monovalentního kationtu (např.  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  nebo  $\text{Na}^+$ ),  $105 \text{ mmol}$  divalentního kationtu (např.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) nebo  $70 \text{ mmol}$  trivalentního kationtu (např.  $\text{Al}^{3+}$ ). Hodnota kationtové výměnné kapacity závisí na množství koloidů v půdě a rovněž na pH půdy (Šarapatka 2014).

### 3.5 Charakteristika rizikových (polo)kovů

Ačkoliv se v literatuře často vyskytuje označení rizikových (polo)kovů jako „těžkých kovů“, je tento pojem ve vědecké sféře značně zavádějící. Obecně nejsou živé organismy schopny přijmout kovy samostatně v jejich elementární formě, pouze ve formě jejich sloučenin (např. solí), kde hustota prvku, nebo jeho hmotnost (vzhledem k jeho objemu) není rozhodující. Není totiž známa žádná korelace mezi hustotou prvku a jeho toxickým efektem na živý organismus (Appenroth 2010). Z výše uvedených důvodů proto není vhodné termín „těžké kovy“ používat, a z tohoto důvodu nebude použit ani v této práci.

Abychom mohli tuto problematiku dále rozvést, je potřeba definovat, co to jsou rizikové (polo)kovy. Kovy jsou obecně definovány jako prvky, které mají stříbrný lesk a jsou dobré vodiče tepla a elektřiny. Polokovy pak vykazují některé známky kovů a zároveň nekovů (Appenroth 2010). Pro účely této práce definujeme pojem rizikové (polo)kovy jako ty, které představují riziko pro živé organismy, jinými slovy vykazují toxické účinky v závislosti na jejich typu, ale i koncentraci. Tato bakalářská práce se věnuje převážně vybraným (polo)kovům, kterými jsou: arsen (As), beryllium (Be), kadmium (Cd), kobalt (Co), chrom (Cr), měď (Cu), nikl (Ni), olovo (Pb), vanad (V) a zinek (Zn). Zároveň se jedná o prvky, které mají stanovené půdní limity podle vyhlášky č. 153/2016 Sb. Rizikovým kovem je i rtuť (Hg), tato práce se jí ovšem nezabývá z důvodu rozdílného způsobu analýzy, která nebyla v čase praktické části k dispozici.

### 3.5.1 Rizikové (polo)kovy v legislativě

Limity vybraných rizikových (polo)kovů a některých organických kontaminantů v půdě (zemědělské) určuje vyhláška 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu (dále jen „vyhláška“).

Dané limity prvků jsou určeny osobitě pro běžné a lehké půdy. Půdy ze zájmových lokalit jsou běžné půdy. Následující tabulka (Tabulka 2) uvedená v příloze č. 1 k vyhlášce udává maximální povolené preventivní hodnoty pro obsah vybraných rizikových (polo)kovů v půdě.

Tabulka 2: Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou ( $\text{mg.kg}^{-1}$  sušiny) (Vyhláška 153/2016 Sb.).

Kategorie půd	Preventivní hodnota <sup>1</sup>										
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg <sup>2</sup>	Ni	Pb	V	Zn
Běžné půdy <sup>3</sup>	20	2	0,5	30	90	60	0,3	50	60	130	120
Lehké půdy <sup>4</sup>	15	1,5	0,4	20	55	45	0,3	45	55	120	105

V příloze č. 2 se uvádí další indikační hodnoty rizikových (polo)kovů, při jejichž překročení může být podezření z ohrožení růstu rostlin a produkční funkce půdy. Jejich hodnoty jsou ale závislé na pH měřeném v roztoku  $\text{CaCl}_2$ . Jelikož se v praktické části této práce dělalo více zaužívané měření pH v roztoku  $\text{KCl}$ , nebyly

<sup>1</sup> Hodnoty se netýkají půd geogenně anomálních, na které mají být použity sedimenty podle právních předpisů o používání sedimentů na zemědělské půdě.

<sup>2</sup> Celkový obsah.

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

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



tyto výsledky srovnávány s vyhláškou z důvodu potenciálního rizika špatné interpretace s ohledem na odlišnou metodiku.

V následující tabulce (Tabulka 3) z přílohy č. 2 vyhlášky jsou ovšem uvedeny indikační hodnoty pro některé vybrané rizikové (polo)kovy po rozkladu lučavkou královskou, které nejsou závislé na pH půdy.

*Tabulka 3: Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat (mg. kg<sup>-1</sup> sušiny) (Vyhláška 153/2016 Sb.).*

<b>Rizikový prvek</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Hg<sup>5</sup></b>
<b>Indikační hodnota</b>	40	20	400	20

Vyhláška v dalších přílohách stanovuje normy pro postupy a analýzy při zjišťování rizikových (polo)kovů a přesný postup odběru vzorků, jehož součástí je plánování odběru vzorků, stanovení počtu vzorků, hloubka odběru, hmotnost vzorků, a nakonec jejich uskladnění a příprava na analýzy.

### **3.5.2 Vybrané rizikové (polo)kovy**

#### **Arsen (As)**

Arsen je polokov, který se vyskytuje jak v půdách, tak i v ovzduší a ve vodě, a to ve formě toxických rozpuštěných organických nebo anorganických sloučenin. V půdě se nejčastěji vyskytuje jako doprovodný prvek v rudách mědi, stříbra a olova a jejich těžbou ale i erozí těchto rud se následně snadno dostává do životního prostředí. Spalování nekvalitního hnědého uhlí je dalším zdrojem kontaminace arsenem. Obecně platí, že rozpuštěné anorganické sloučeniny arsenu jsou nebezpečnější než ty organické. V anorganických sloučeninách může být arsen ve formě As<sup>3+</sup> nebo As<sup>5+</sup>, přičemž se arsen v oxidačním stavu As<sup>0</sup> jako čistý prvek obecně vyskytuje zřídka. Trojmocná forma arsenu se považuje za víc nebezpečnou než pětímocná (Kafka & Punčochářová 2002). V půdním prostředí arsen existuje pouze ve formě oxyaniontů (tedy ne ve formě samostatných kationtů), a to trojmocný ve formě AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> a jako pětímocný ve formě AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Vandana et al. 2011).

---

<sup>5</sup> Celkový obsah.

Organické methylované sloučeniny arsenu (např. kyselina dimethylarsinová) vznikají hlavně vlivem různých metabolických procesů organismů. Dalším způsobem kontaminace půdy, a nakonec i rostlin a živočichů je přidávání jeho sloučenin do pesticidů, herbicidů, fungicidů a insekticidů a jejich nadměrným používáním. Na rozdíl od některých dalších rizikových (polo)kovů není arsen pro organismy esenciálním prvkem a jeho přítomnost má čistě toxický efekt s vysokou kumulativní schopností (Tchounwou et al. 2012).

Vystavování se vyšším koncentracím arsenu způsobuje celou řadu zdravotních problémů. Arsen obecně postihuje všechny orgány, zejména kardiovaskulární a nervovou soustavu, zažívací trakt a kůži. (Tchounwou et al. 2012). Nejzávažnějšími chronickými efekty jsou mutagenní, teratogenní a karcinogenní účinky, jako např. rakovina kůže a plic. Výrazným znakem otravy arsenem je zrohovatělá pokožka a její charakteristické nazelenalé zbarvení. Zvířata ovlivňuje také hlavně trojmocná forma arsenu, která na ně má teratogenní účinky; velké nebezpečí představuje zejména pro včely. U rostlin způsobuje snížení úrodnosti (Kafka & Punčochářová 2002).

### **Beryllium (Be)**

Beryllium je tvrdý šedý kov, který patří do skupiny kovů alkalických zemí. Přirozeně je rozšířený v nízkých koncentracích ve většině půd. Podobně jako arsen, není ani beryllium esenciální prvek, ve skutečnosti se jedná o jeden z nejtoxičtějších prvků a je to známý karcinogen. V půdě se přirozeně vyskytuje jako minerál beryl a bertrandit, které jsou oba velmi odolné vůči chemickému zvětrávání a je proto v takové formě málo biologicky využitelný. Do velké míry je také součástí bauxitu (ruda hliníku). Zvýšený obsah beryllia všeobecně obsahují bazické horniny v porovnání s ostatními typy a nejvyšší koncentrace jsou v minerálech bazických pegmatitů (Armiento et al., 2012).

Beryllium je kovem s nejmenším atomovým číslem a hustotou; a stejně jako hliník tvoří na povrchu oxid zabraňující jeho další oxidaci (Armiento et al. 2012). Vyznačuje se zejména tím, že je silnější než ocel a lehčí než hliník, je transparentní vůči rentgenovému a gama záření, má vysoký bod tání a také skvělou tepelnou stabilitu v extrémních podmínkách vesmíru. Kvůli těmto specifickým vlastnostem je beryllium často těžený kov a v různých formách je využíván zejména v kosmickém a automobilovém průmyslu, elektronice, medicíně a jaderné fyzice. Beryllium se

industriálně využívá ve formě čistého kovu, jeho oxidů anebo ve formě slitin s jinými kovy (např. měď, hliník, nikl apod.) (OSHA 2021).

Pro člověka je beryllium toxické i ve formě čistého kovu, zvláště toxické jsou ovšem jeho soli a sloučeniny. V půdě se vyskytuje v různých formách podle půdní reakce. V zásaditém prostředí tvoří komplexní anionty a v kyselém prostředí dvojmocný kationt. Kontakt s pokožkou a vdechování patří mezi hlavní formy vystavení se tomuto toxickému prvku, který může následně způsobit nevyléčitelnou plicní nemoc (berylióza) nebo také rakovinu plic. Riziko otravy požitím beryllia je menší v porovnání s ostatními typy kontaktu s tímto kovem. Většina rostlin totiž přijme kořeny pouze malé množství beryllia a většina z toho se nedostane do ostatních částí rostliny. Nedostatek informací ohledně mobility beryllia v životním prostředí je do značné míry limitující, i když se jeho půdní chemismus odhaduje na podobném principu jako chemismus zinku a hliníku. Jelikož je beryllium toxické i v extrémně malých koncentracích jsou jeho regulace a monitoring v životním prostředí kriticky důležité (Armiento et al. 2012).

### **Kadmium (Cd)**

Kadmium je měkký kov stříbrného lesku, který se přirozeně vyskytuje v půdě ve stopovém množství. Není esenciálním prvkem a stejně jako As a Be jsou jeho účinky pro život výhradně toxické. V půdě se často vyskytuje jako doprovodný prvek v rudě zinku, dalším zdrojem přírodního znečištění kadmiiem je sopečná činnost (Kafka & Punčochářová 2002). Největší koncentrace kadmia se nicméně vyskytují v sedimentárních horninách a fosfátech mořského původu (Tchounwou et al. 2012).

Zdrojem antropogenní kontaminace kadmiiem je zejména jeho rozsáhlé využití v průmyslu, např. při výrobě slitin, baterií, solárních panelů, pigmentů, keramiky, elektroniky, fotografií, insekticidů, ropných produktů a během procesu galvanického pokovování; je také přítomen ve fosfátových hnojivech. Zvýšené koncentrace kadmia jsou zaznamenány obzvláště v okolí průmyslových oblastí s metalurgickou činností. Toxicita kadmia spočívá v jeho akumulaci v organismech, přičemž i malé množství může způsobit vážné zdravotní problémy jako poškození jater, ledvin a nemoci krve (Vardhan et al. 2019).

Kadmium je toxické jak ve formě čistého kovu, tak i ve formě jeho solí a sloučenin. Kadmium pocházející z antropogenní činnosti bývá nejčastěji ve formě

oxidu (CdO), který je lehce využitelný pro živé organismy. V přírodě se kadmium vyskytuje ve formě jeho sulfidů, oxidů, karbonátů nebo komplexů s minerály a organickými látkami (Fajana et al. 2020).

Některé druhy rostlin jako pšenice, sója, tabák a určité druhy zeleniny mají schopnost kadmium hyperakumulovat, čím se jeho koncentrace několikrát zvýší. Tuto schopnost mají například i hřibovité houby. Kvůli této skutečnosti je kontaminace půdy kadmiiem velkým problémem, který představuje pro člověka velkou hrozbu. Kadmium může nahrazovat zinek v biochemických strukturách organismů kvůli podobnému atomovému poloměru, čím může zásadně negativně ovlivnit jejich funkci. Ionty kadmia například způsobují křehnutí kostí a díky jeho bio-akumulaci v organismu může dojít až ke zborcení kostního skeletu. U zvířat má kadmium teratogenní účinky, přičemž zinek a selen mohou jeho toxicitu do určité míry snížit (Kafka & Punčochářová 2002).

### **Kobalt (Co)**

Kobalt je relativně vzácný magnetický prvek patřící do skupiny tzv. přechodných kovů s vlastnostmi podobnými železu a niklu. V půdách je přirozeně rozšířený ve stopových množstvích a jedná se o esenciální prvek, který je v organismu součástí různých enzymů a také vitamínu B12. V přírodě se vyskytuje ve formě arsenidů, oxidů a sulfidů, a to jako součást minerálů kobaltit, smaltin a erytrin. Stejně jako většina rizikových (polo)kovů, kontaminace půd kobaltem je do velké míry zapříčiněná nadměrnou antropogenní činností, zejména metalurgickým průmyslem (extenzivní těžbou a tavením), dále nadměrným používáním pesticidů a aplikace kontaminovaných kalů. Kobalt má využití ve výrobě tvrdých superslitin a speciálních protéz v medicíně (Barceloux 1999).

Kobalt nejčastěji vytváří ionty v oxidačních stavech  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ , méně často  $\text{Co}^+$ , z těchto třech stavů je nejvíce stabilní  $\text{Co}^{2+}$ . I když je kobalt esenciální prvek, jeho nadbytek v prostředí může vykazovat toxicitu pro rostliny, živočichy i člověka (Zaborowska et al. 2016). Rostliny jsou schopny akumulovat malé množství kobaltu ve formě  $\text{Co}^{2+}$  přijatého z půdy, i když toto množství do velké míry závisí na druhu rostlin a vlastnostech půdy (Li et al. 2009).

Pro člověka je potrava (zejména mléčné a masové výrobky) nejčastějším způsobem příjmu tohoto prvku. I když je otrava kobaltem vzácná, při vyšších

koncentracích mohou nastat zdravotní problémy, např. hematologické, kardiovaskulární, imunologické, endokrinní, dermatologické a problémy zažívacího traktu. Ačkoliv toxicita kobaltu není tak velká jako u většiny rizikových (polo)kovů, jeho nadměrná těžba a následná kontaminace půd na mnoha lokalitách může v budoucnu představovat velkou hrozbu (Sheikh 2016).

### **Chrom (Cr)**

Chrom je světle bílý, lesklý a velmi tvrdý kov, který se ve velké míře vyskytuje v přírodě ve formě rudy se železem (oxid železato-chromitý). Ve svojí elementární formě  $\text{Cr}^0$  se vyskytuje přirozeně jen zřídka. Jeho největší využití je ve výrobě nerezové oceli a galvanickém pokovování, kde se uplatňuje jeho odolnost vůči korozi. Další jeho využití je ve výrobě pigmentů, barviv a katalyzátorů pro chemické aplikace, dále při vyčiňování kůže, v medicíně, ve sklářství a podobně (OSHA 2021).

Ve stopových množstvích je chrom esenciální prvek, ovšem pouze v určité formě. V elementární formě je chrom bezpečný a nepředstavuje nebezpečí, jeho soli a sloučeniny jsou však extrémně toxické a obecně platí, že jejich toxicita stoupá s oxidačním číslem. Chrom se vyskytuje v oxidačním stavu od II do VI, nejvíc stabilní a významné formy jsou však dvě, a to  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ . V půdách existuje šestimocný chrom stejně jako arsen pouze ve formě oxyaniontů (např.  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), trojmocný i ve formě hydroxidů ( $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ) a kationtů ( $\text{Cr}^{3+}$ ) (Unceta et al. 2010). Esenciální pro život je pouze  $\text{Cr}^{3+}$ , zatímco  $\text{Cr}^{6+}$  je extrémně toxický a mobilní kontaminant a známý karcinogen. Trojmocná forma se obecně vyskytuje přirozeně v přírodě, zatímco šestimocná forma vzniká výhradně antropogenní činností (Shekhawat et al. 2015). Tchounwou et al. (2012) však poukázaly na fakt, že  $\text{Cr}^{6+}$  byl také nalezen v přirozeně se vyskytujících sloučeninách v pitné vodě, které nebyly antropogenního původu. Nebezpečí šestimocného kationtu spočívá nejen v jeho vysoké toxicitě, ale i mobilitě, a to hlavně v půdních vodách. Naštěstí nemá chrom tendenci k bio-akumulaci v potravním řetězci, a i když rostliny přijmou malé množství chromu, většina zůstane v kořenech a nedostane se do ostatních rostlinných pletiv. Pro většinu rostlin je však i tak značně toxický a půdy s vyšší koncentrací chromu mají obecně nižší úrodnost (Kafka & Punčochářová 2002).

Trojmocný kationt vykazuje mnohem menší toxicitu než šestimocný, jehož hlavní způsob příjmu do těla člověka je vdechování a požití (Tchounwou et al. 2012). Z jídla obsahují vyšší koncentrace chromu např. maso, nerafinovaný cukr a některé

druhy koření. Cílovými orgány chronické nebo akutní otravy sloučeninami chromu jsou zejména plíce, játra, ledviny, pohlavní orgány a kůže (Kafka & Punčochářová 2002).

### **Měď (Cu)**

Měď je červeně-hnědý prvek ze skupiny přechodných kovů a jedná se o třetí nejpoužívanější kov na světě. Patří rovněž mezi jeden z esenciálních prvků pro živé organismy. V přírodě se vyskytuje ve formě svých rud, ale i v elementární formě. Její nejčastěji těžené rudy jsou zejména sulfidové a karbonátové minerály, a to hlavně digenit, covellin, bornit, malachit, azurit a chalkopyrit (Shabbir et al. 2020). Do prostředí se ale z velké míry dostává i antropogenní činností, zejména její těžbou, průmyslovým využitím, a nakonec i aplikací v zemědělství. Měď má celou řadu využití, např. v elektronice, pro výrobu baterií, polovodičů a vodičů, fungicidů a insekticidů, katalyzátorů, v medicíně, papírenském průmyslu a podobně (Vardhan et al. 2019).

Měď se kromě elementární formy vyskytuje také ve formě  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , ve většině půd ( $\text{pH} < 9$ ) je nejčastější formou  $\text{Cu}^{2+}$ , přičemž její mobilita je ovlivněna jak druhem rostliny, tak i vlastnostmi půdy. Nedávno se začala měď ve velké míře aplikovat v zemědělství kvůli jejím antifungicidním a antibakteriálním účinkům, což značně zvyšuje míru kontaminace půd. Jakmile se měď dostane do půdy, může tam vytrvat po dlouhou dobu kvůli její relativně nízké mobilitě. Obecně platí, že organické sloučeniny mědi jsou lépe využitelné rostlinami než anorganické. Na rostliny mají vyšší koncentrace mědi silně toxické účinky, přičemž některé druhy mají schopnost hyperakumulace mědi ve svých pletivech (Shabbir et al. 2020).

Měď je ve stopovém množství významným esenciálním prvkem, který se účastní řady důležitých procesů. Jednomocná měď je součástí velkého množství enzymů, podílí se na tvorbě hemoglobinu a zpevňuje např. i šlachy a chrupavky (Vardhan et al. 2019). Ačkoliv je měď ve vhodném množství esenciální prvek, vyšší koncentrace jsou značně toxické (Kafka & Punčochářová 2002). Toxicita mědi spočívá zejména v její vlastnosti snadno přecházet ze stavu  $\text{Cu}^+$  do  $\text{Cu}^{2+}$  a naopak, přičemž mohou vznikat superoxydy a volné radikály mědi, které jsou zvláště nebezpečné (Tchounwou et al. 2012). V těle má schopnost akumulace a hromadí se především v kostní dřeni a játrech, přičemž rozpustné soli mědi způsobují anemii, poškození ledvin a jater, gastrointestinální potíže končící potenciálním krvácením do zažívacího

traktu. Nedostatek mědi má naopak také negativní účinky na organismus (Kafka & Punčochářová 2002).

### **Nikl (Ni)**

Nikl je stříbřitě-bílý, velmi lesklý, tvrdý a feromagnetický prvek patřící do skupiny přechodných kovů. Při svojí tvrdosti je velmi lehce opracovatelný (PUBCHEM 2021). V přírodě se vyskytuje ve všech sférách životního prostředí, v půdě pak především ve formě rud s železem. Jako u většiny rizikových (polo)kovů, i u niklu je kontaminace životního prostředí způsobena antropogenní činností, zejména spalováním fosilních paliv, používáním sloučenin niklu v průmyslu a při výrobě slitin niklu. Nejedná se o esenciální prvek pro člověka a považuje se za karcinogen (Shahzad et al. 2018). Mezi jeho vlastnosti patří vysoká odolnost vůči korozi a tvrdost, kvůli čemuž je využíván pro galvanické pokovování, výrobu silných magnetů (Alnico), k vytváření celé řady slitin s jinými kovy, ve sklářství (dává sklu zelenou barvu) a při hydrogenaci tuků jako katalyzátor (PUBCHEM 2021).

Oxidační stavy, ve kterých se může nikl vyskytovat se pohybují od -1 po 4, nejčastěji se vyskytuje jako  $Ni^{2+}$ , který je stejně jako jeho elementární forma toxický pro člověka, živočichy a ve velkých koncentracích i pro rostliny. V půdním prostředí se může vyskytovat ve formě rozpustných nebo vysrážených sloučenin nebo také jako volný iont v půdním roztoku. Příjem niklu rostlinami do velké míry ovlivňuje půdní reakce (v kyselejších půdách je Ni mobilnější) (Shahzad et al. 2018). Na rozdíl od vod je kontaminace půd niklem zvláště velkým problémem, jelikož vysoké koncentrace niklu dokážou úplně zdevastovat místní vegetaci (např. v okolí hutí a rafinerií niklu) (Kafka & Punčochářová 2002).

Ačkoliv je nikl toxický, v malém množství je pro rostliny důležitým esenciálním prvkem, pro člověka a živočichy však nikoliv. V 70. letech se ovšem považoval za potenciálně esenciální prvek pro člověka, nicméně odhadované doporučené množství niklu na den je pro člověka tak malé, že pouhá konzumace běžného jídla zdaleka stačí k překročení těchto hodnot. Nejsou známy případy nedostatku niklu, naopak otrava niklem a zdravotní problémy s ním spojené jsou dobře zdokumentované, přičemž nejčastější způsob vystavení se niklu je inhalace, styk s kůží nebo potravou (Zambelli et al. 2016). Otrava niklem má za následek poškození ledvin, srdečního svalu a centrálního nervového systému a v případě kontaktu s pokožkou může způsobit např. silný zánět kůže nebo rakovinu. Při inhalaci

způsobuje poškození plic a nádorová onemocnění (Kafka & Punčochářová 2002). Vyskytuje se téměř v každém jídle, z toho některé s vyšším obsahem niklu jsou např. konzervované potraviny, ořechy, sušené ovoce, kakao nebo některé druhy zeleniny (Zambelli et al. 2016).

### **Olovo (Pb)**

Olovo je modře-šedý měkký a lehce opracovatelný kov odolný vůči korozi, který se přirozeně vyskytuje v přírodě ve formě jeho rud nebo zřídka i v elementární formě. Mezi jeho nejvýznamnější rudy patří minerály galenit, minium, anglesit nebo cerusit. I když jeho množství v zemské kůře není velké, je jeho těžba poměrně lehká a běžná. Historicky jde o jeden z prvních člověkem těžených kovů (PUBCHEM 2021). Olovo není esenciálním prvkem a jeho účinky jsou pro člověka vysoce toxické. Antropogenní kontaminace olovem pochází z mnoha zdrojů jako např. pálení fosilních paliv. V minulém století jimi byly zejména používání olovnatých barev, pesticidů a benzínu. V současnosti je jeho využití velmi rozšířené, a to např. v autobateriích, sklářství, pro výrobu munice, pyrotechniky a pigmentů. Pro jeho velkou schopnost stínit rentgenové záření se také používá v medicíně, laboratořích a rozličných aplikacích jaderné fyziky. (Tchounwou et al. 2012).

Olovo se může vyskytovat jak v elementární formě, tak i ve formě kationtů  $Pb^{2+}$  a  $Pb^{4+}$ , kdy jsou všechny tyto tři formy toxické (PUBCHEM 2021). Z výše zmíněných iontů je dvoumocný kationt zdaleka nejběžnější a do půdy se dostává zejména antropogenní činností, kde je schopen nahrazovat jiné kationty, např. vápníku, draslíku a stroncia (Mulligan et al. 2001). Formy olova, které se do půdy dostávají z průmyslových emisí, jsou především oxidy, sulfidy a sírany (Tlustoš et al. 2007).

Ačkoliv olovo v půdě nevykazuje vysokou mobilitu, rostliny jsou schopny přijmout jeho značné množství, jisté druhy dokonce i velmi vysoké koncentrace bez poškození jejich růstu. Následnou konzumací takových rostlin živočichy, a nakonec i člověkem, se olovo akumuluje v potravním řetězci. Kvůli jeho relativně nízké mobilitě a vysoké schopnosti akumulace představuje olovo v půdě významný problém (Kafka & Punčochářová 2002).

Požítí je nejrizikovější způsob příjmu olova, jelikož se tak v těle zadržuje víc než například skrz inhalaci (Kafka & Punčochářová 2002). Extrémně velké nebezpečí



představuje pro těhotné ženy a děti, u kterých vystavení se vysokým koncentracím olova způsobuje samovolný potrat a u dětí vážné neurologické vady během vývoje. U dospělé populace olovo způsobuje poškození mozku, ledvin a zažívací problémy. Dalším jeho známým účinkem je nahrazování kationtů vápníku v kostech a napodobení jeho funkcí v řadě procesů, např. inhibice aktivity různých enzymů v těle. Pro lidi se olovo považuje za potenciální karcinogen (Tchounwou et al. 2012).

### **Vanad (V)**

Vanad je poměrně vzácný světlý, bílý a měkký kov, který nepodléhá korozi a je lehce opracovatelný. Přirozeně se vyskytuje v mnoha formách, nikdy však jako čistý kov v elementárním stavu. Nachází se cca v 65 minerálech (hlavně vanadinit, roscoelit a patronit) a některých rudách, např. v bauxitu a železné rudě. Je také součástí fosfátů a ropy. Těžba vanadu v posledních letech prudce vzrostla z důvodu jeho využití v chemickém průmyslu, medicíně, jaderné fyzice, pro výrobu supravodivých magnetů, slitin nebo pesticidů. Z hlediska využití v průmyslu má největší uplatnění jako pětimocný kationt ve formě oxidu  $V_2O_5$ . (PUBCHEM 2021).

Vanad může existovat v několika oxidačních stavech (-3, -1, 0, +2, +3, +4 a +5), přirozeně se však nejvíce vyskytuje ve formě  $V^{4+}$  nebo  $V^{5+}$ . V půdě je v kyselých podmínkách ( $pH < 5$ ) stabilní forma  $V^{4+}$ , při zvyšování  $pH$  se však oxiduje na  $V^{5+}$ , který se vyskytuje ve formě oxyaniontů  $H_2VO_4^-$  a  $HVO_4^{2-}$ . Ačkoliv je vanad ve stopovém množství prospěšný pro rostliny, do prostředí se v současné době dostává ve velkém množství a kontaminuje půdy. Nadměrná těžba vanadu, produkty chemického průmyslu, aplikace pesticidů a fosfátů obsahující vanad a spalování fosilních paliv přispívají k jeho vysoké koncentraci v půdách. V rostlinách se vanad akumuluje zejména v kořenech, a i když je jeho mobilita do zbytku pletiv značně omezená, vyšší koncentrace vanadu mají na rostliny silně toxický účinek. Největší nebezpečí přitom představuje  $V^{5+}$ . Některé druhy rostlin (např. fazol obecný a kukuřice setá) jsou schopné vanad hyperakumulovat a transportovat ho do zbytku pletiv (Chen et al. 2021).

Vanad se ve stopových množstvích vyskytuje ve všech živých organismech. Jeho role jako esenciálního prvku pro člověka a živočichy byla dlouho debatována a je stále předmětem mnoha studií. Nicméně stejně jako v případě niklu je jeho odhadované doporučené množství tak malé, že pouhá strava tyto hodnoty zdaleka převyšuje. Vyšší koncentrace vanadu se akumuluje zejména v orgánech, a to hlavně

v játrech a ledvinách, ale také v kostech (French & Jones 1992). Vyšší příjem potenciálně zvyšuje riziko poškození těchto orgánů a kostí, nervové soustavy a vznik lézi (Chen et al. 2021). Největší zdroje příjmu vanadu pro člověka představují houby, petržel, kopr, černý pepř a některé druhy zeleniny. Dalším zdrojem je strojové zpracovávání jídla (ze strojů vyrobených ze slitin vanadu a jiných kovů), jelikož byly zjištěny větší koncentrace vanadu u zpracovaného jídla než u čerstvých surovin (např. mletá mouka) (French & Jones 1992).

### **Zinek (Zn)**

Zinek je měkký bílý kov namodralé barvy, který se vyskytuje ve všech sférách životního prostředí a jedná se o esenciální prvek pro živé organismy (Kafka & Punčochářová 2002). Nejčastěji je součástí minerálů, kterými jsou sulfidy (sfalerit), uhličitany (smithsonit) nebo křemičitany (willemite) (Vardhan et al. 2019). Vyskytuje se často spolu s kadmii, primárně ve sfaleritu (Mossa et al. 2020). Zinek se využívá zejména při galvanickém pokovování oceli nebo při výrobě slitin (např. s hliníkem). Oxid zinečnatý se využívá jako katalyzátor pro výrobu vulkanizované gumy, dále při výrobě kosmetiky, baterií, barev a pigmentů, zemědělských prostředků, v medicíně, sklárství nebo při vyvolávání fotografií (Vardhan et al. 2019).

Zinek se do prostředí dostává, kromě zvětrávání jeho rud, zejména zvyšující se antropogenní činností. Z nich představují největší zdroje znečištění jeho těžba a následná metalurgická činnost, odpady chemického průmyslu a také spalování fosilních paliv. Jako odpadní produkt se nejčastěji vyskytuje ve formě chloridů, oxidů, síranů nebo sulfidů. Zinek je relativně stabilní prvek a díky tomu se vyskytuje primárně pouze v jednom v oxidačním stavu, a to jako  $Zn^{2+}$ . V půdách se rovněž vyskytuje jako dvojmocný kationt, který je relativně mobilní a bio-využitelný. Stejně jako u většiny (polo)kovů ovlivňuje formu výskytu zinku do velké míry pH půdy (např. rozpuštěný v půdním roztoku nebo vysrážený) (Mulligan et al. 2001). Zvýšené koncentrace zinku v půdě mohou mít negativní vliv na rostliny jako např. oxidativní stres nebo narušení enzymatické činnosti (Vardhan et al. 2019). Další významné negativní účinky jsou inhibice fotosyntézy a vznik chlorózy listů. Zinek a kadmium mají v půdách podobné vlastnosti a díky tomu se vzájemně nahrazují při jejich příjmu kořeny rostlin. Při zkoumání chemismu zinku v půdách je proto potřeba zkoumat současně i jeho interakci s kadmii. Z těchto dvou prvků představuje menší nebezpečí zinek, jelikož se na rozdíl od kadmia jedná o esenciální prvek (Mossa et al. 2020).

V porovnání se suchozemskými ekosystémy má zinek větší toxické účinky na vodní organismy (zejména ryby a zooplankton) (Kafka & Punčochářová 2002).

Zinek je v malém množství esenciální prvek pro člověka, živočichy a rostliny. Je součástí více než 120 enzymů a má velký význam pro metabolismus bílkovin a nukleových kyselin. Jeho nedostatek způsobuje v organismu celou řadu zdravotních problémů. Ačkoliv je zinek nezbytný pro život, velké koncentrace a příjem tohoto prvku mají na organismus toxické účinky. Rizikový je zejména příjem zinku formou inhalace a požití (Kafka & Punčochářová 2002). Chronická a akutní otrava zinkem způsobuje selhání jater a ledvin, poškození pankreasu, zažívací problémy, anemii a snížení prospěšného (HDL) cholesterolu (Vardhan et al. 2019).

### **3.5.3 Mobilita rizikových (polo)kovů v půdách**

Jak již bylo zmíněno u charakteristik jednotlivých rizikových (polo)kovů, tyto prvky se mohou v půdním prostředí vyskytovat v rozličných formách a některé i v různém oxidačním stavu. Forma, ve které se daný (polo)kov vyskytuje, ovlivňuje jeho mobilitu neboli schopnost transportu tohoto prvku v půdním prostředí (Quevauviller 1998). Mobilita (polo)kovů je komplexní problematika, která závisí na řadě faktorů, z nichž největší vliv mají pH půdy, redoxní potenciál, velikost povrchu půdních částic, kationtová výměnná kapacita, kvalita a kvantita organické hmoty, mikrobiální aktivita, množství oxidů a interakce pevné a kapalné fáze půdy (Tlustoš et al. 2007; McLean & Bledsoe 1992; Mulligan et al. 2001).

Mobilita (polo)kovů odpovídá bio-využitelnosti těchto prvků rostlinami; tzn. čím je prvek mobilnější, tím je pro rostlinu jednodušší jeho příjem (Mulligan et al. 2001). Platí přitom, že stupeň mobility se mezi jednotlivými (polo)kovy liší, i když jsou podmínky v půdním prostředí stejné. Vyplývá to z chemických vlastností jednotlivých (polo)kovů, přičemž některé z nich jsou v půdě náchylnější k akumulaci a jsou tedy do velké míry imobilní, zatímco další jsou poměrně mobilní a bio-využitelné (Mehes-Smith et al. 2013; Tlustoš et al. 2007). Hornburg a Brümmer (1993) poukázali na klesající mobilitu následujících kovů v půdách v pořadí  $Cd > Ni > Zn > Cu > Pb$ .

### **Faktory ovlivňující mobilitu (polo)kovů**

Půdní reakce spolu s redoxním potenciálem mají na mobilitu (polo)kovů největší vliv (Tlustoš et al. 2007). Pro většinu kovů platí, že s klesajícím pH půdního

prostředí stoupá jejich mobilita. Toto se ovšem vztahuje pouze na prvky, které tvoří kationty (např. Cd, Ni, Co, Cu, Zn, Pb a další) (Król et al. 2020). V zásaditém prostředí se naopak jejich mobilita snižuje, jelikož se zvyšuje jejich sorpce na povrch koloidů, kterými mohou být např. oxidy Fe a Mn, organická hmota, uhličitany a jiné. Tyto částice mají za daných podmínek převážně negativně nabitý povrch, a proto přitahují kladně nabitě kationty. Při klesajícím pH však naopak začíná převládat kladný náboj na povrchu, a navíc se rozpouštějí např. oxidy Fe a Mn, čím se opět zvyšuje mobilita těchto rizikových kovů v půdním prostředí. V zásaditém prostředí se mohou tyto kovy imobilizovat nejen sorpcí, ale i precipitací neboli vytvořením nerozpustných oxidů, hydroxidů, uhličitánů nebo fosfátů (McLean & Bledsoe 1992). Mezi vybrané kovy, které jsou zkoumány v rámci této práce, patří Cd, Co, Cu, Cr (v trojmocném stavu), Ni, Pb a Zn. Pro (polo)kovy, které tvoří anionty, mezi které patří např. As, V, Cr (v šestimocném stavu), ale i Se, Mo, Sb a další, naopak platí, že jejich mobilita stoupá se stoupajícím pH půdního prostředí (Król et al. 2020). Jak již bylo zmíněno, při klesajícím pH se zvyšuje počet pozitivně nabitých povrchů, které jsou následně přístupné pro sorpci aniontů, což způsobuje jejich imobilizaci (McLean & Bledsoe 1992). Mezi vybrané (polo)kovy, na které je tato práce zaměřena, patří As, Be, Cr (v šestimocném stavu) a V. V rámci této práce však nebyl oxidační stav Cr detailně zkoumán.

Redoxní potenciál půdy je mírou elektrochemického potenciálu neboli dostupnosti elektronů v systému. Označení „redox“ zahrnuje jak redukci, tak i oxidaci, přičemž platí, že (polo)kov, který ztratí nebo odevzdá elektron, je redukován. Naopak, (polo)kov, který přijme elektron, je oxidován. Redoxní potenciál vyjadřuje stupeň oxidace nebo redukce prvků a jejich iontů a je přitom úzce spjatý s hodnotou pH, složením půdy a mikrobiální aktivitou v ní probíhající. Obecně probíhají redukční reakce v anaerobních a oxidační reakce v aerobních podmínkách, jelikož přítomnost kyslíku podporuje oxidaci. Velký význam redoxních reakcí v mobilitě (polo)kovů znázorňuje příklad redukce  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ , přičemž  $\text{Fe}^{3+}$  je nerozpustný a relativně silný sorbent, zatímco  $\text{Fe}^{2+}$  je rozpustný a neváže ostatní (polo)kovy. Pokud tedy proběhne tato reakce, dochází k mobilizaci nejen samotného železa, ale i ostatních (polo)kovů, které byly na daný materiál sorbované (McLean & Bledsoe 1992). V praktické části této bakalářské práce nebyl měřen redoxní potenciál, proto bude jedním z hlavních faktorů pro vysvětlení koncentrací (polo)kovů v půdách zejména pH.

(Polo)kovy se obecně účastní celé řady reakcí mezi půdním roztokem a tuhou částí půdy, kdy se v závislosti na složení mateční horniny mohou v půdním prostředí při vhodném pH vysrážet ve formě čistých nebo smíšených pevných látek. V půdním roztoku se mohou tyto (polo)kovy vyskytovat jako volné kovové ionty (např.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), jako oxyanionty (např.  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ), v různých rozpuštěných komplexech s anorganickými a organickými ligandy (např.  $\text{CdSO}_4^0$ ,  $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ) nebo sdružené s mobilními a imobilními koloidy. Koloidní částice mohou být buďto anorganického, a to např. oxidy železa, manganu a hliníku, nebo organického původu. Ligandy jsou pak atomy nebo molekuly, které poskytují elektronový pár pro centrální atom (polo)kovu ve sloučenině. Volný kovový iont je ve všeobecnosti nejvíc bio-využitelný a v závislosti na prvku i toxický (McLean & Bledsoe 1992).

Organické látky také významně ovlivňují mobilitu (polo)kovů a v závislosti na druhu organické látky je mohou mobilizovat nebo imobilizovat. Huminové kyseliny působí imobilizačně skrz sorpci, fulvokyseliny naopak tvoří s (polo)kovy rozpustné cheláty, které jsou následně mobilní a velmi snadno bio-využitelné. Huminové kyseliny jsou při neutrálním i kyselém pH nerozpustné a efektivně tak zadržují (polo)kovy, fulvokyseliny jsou však rozpustné i při nízkém pH (Tlustoš et al. 2007). Organické látky, ale i oxidy (Mn a Fe, Al a další), jsou vysoce efektivní při sorpci kationtů kovů. Některé z nich jsou i velmi efektivní při záchytu aniontů. Zvláště pak zmíněné oxidy mohou mít kladný i negativní náboj v závislosti na pH, proto mohou sorbovat jak anionty, tak i kationty. Kapacita sorpce pro anionty je ovšem nižší než pro kationty. Jak již bylo zmíněno, oxidy kovů i organické látky mají velký význam jak při sorpci, tak při redoxních reakcích (McLean & Bledsoe 1992). Adsorpce kationtů na koloidy závisí kromě pH i na množství ostatních kationtů v půdě. Kationtům konkurují při obsazování sorpčních míst prvky s mnohem vyšší koncentrací v půdě (např.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  a další). Tato kompetice má za následek, že některé kationty při tom mají větší afinitu a jsou tak lépe vázány na dané koloidy (tj. vytěsňují kationty již přítomné na jejich povrchu). Většina kationtů přechodných kovů (např. Pb, Cu, Ni, Co, Zn) se sorbuje silnějšími vazbami než kationty kovů alkalických zemí (např. Be) (Violante et al. 2010). Bylo dokázáno, že těžké jílovité půdy omezují příjem prvků rostlinami v porovnání s lehkými půdami, a to díky sorpci a následné imobilizaci těchto prvků. Obecně vykazují pevnější vazby s prvky oxidy a organické látky v porovnání s jílovitými částicemi (Tlustoš et al. 2007).

Velký význam pro vysvětlení mobility kovů má kationtová výměnná kapacita (CEC), která úzce souvisí jak s hodnotou pH, tak s adsorpcí. Hodnota CEC ovlivňuje mobilitu buď přímo (množstvím a silou vazebných míst pro prvky v půdě), anebo nepřímo (ovlivňováním dalších půdních reakcí). Pro (polo)kovy tvořící oxyanionty ovšem CEC neplatí, vhodné je proto měřit aniontovou výměnnou kapacitu, která se však v praxi tolik nevyužívá (Tlustoš et al. 2007). V následujících odstavcích bude shrnuta mobilita některých vybraných (polo)kovů.

#### a) Chrom

Mobilita chromu v závislosti na pH a redoxní potenciálu půdy je komplikovanější než u většiny prvků. Šestimocný chrom, který existuje ve formě oxyaniontů, je na rozdíl od trojmocného chromu, který se vyskytuje ve formě kationtu nebo hydroxidů, velice mobilní. Šestimocný chrom je snadno redukován na trojmocnou formu, která je stabilnější a lehce podléhá sorpci (McLean & Bledsoe 1992; Unceta et al. 2010). Ovšem v půdním prostředí, kde probíhá celá řada komplexních procesů, může být chrom jak redukován na trojmocnou formu, tak i naopak oxidován na mobilní šestimocnou formu (Violante et al. 2010; Unceta et al. 2010). V kyselém prostředí má převahu  $\text{Cr}^{3+}$ , zatímco v zásaditém prostředí převažuje mobilní  $\text{Cr}^{6+}$ . Z toho je patrné, že kromě samotné hodnoty pH závisí do velké míry mobilita Cr i na probíhajících redoxních reakcích. Velkou roli při tom hraje organická hmota a také oxidy Fe, které mají schopnost redukovat šestimocný chrom na jeho stabilnější trojmocnou formu. Schopnost přirozeně oxidovat chrom na šestimocnou formu má relativně málo sloučenin, jednou z nich je oxid Mn (Unceta et al. 2010).

#### b) Vanad

Dalším kovem, který se vyskytuje ve formě aniontů, je vanad. Ve své pětimocné formě tvoří oxyanionty  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  a  $\text{HVO}_4^{2-}$ , ve své čtyřmocné formě se vyskytuje jako  $\text{VO}^{2+}$ . Chen et al. (2021) uvádějí, že stejně jako je tomu u chromu, mobilita vanadu se se zvyšujícím pH zvyšuje. Jeho mobilitu ovšem do velké míry ovlivňuje také přítomnost organických látek, jelikož tvorba komplexů s fulvokyselinami a jinými ligandy dále podporuje jeho mobilitu.

#### c) Arsen

Arsen je další prvek, jehož mobilita roste se stoupajícím pH. Tlustoš et al. (2007) zjistili, že při změně pH z 5 na 8 bylo v zásaditém prostředí využitelného arsenu

3x větší množství. Ve vysoce oxidačních podmínkách převládá pětimocný arsen, který je málo mobilní, naopak při stoupajícím pH nebo v redukčních podmínkách se vyskytuje převážně velmi mobilní trojmocný arsen (McLean & Bledsoe 1992).

#### d) Beryllium

Beryllium rovněž tvoří v alkalickém prostředí komplexní anionty, a to  $\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^-$  a  $\text{Be}(\text{CO}_3)^{2-}$  (Armiento et al. 2012). Nicméně Cotton a Wilkinson (1980) zmiňují, že Be je mobilní jak v silně alkalických půdách, a to díky rozpustnému hydroxidovému komplexu  $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ , tak i v silně kyselých půdách, a to ve formě dvojmocného kationtu. Ačkoliv je jeho mobilita v neutrálním nebo mírně kyselém prostředí obecně nízká, Armiento et al. (2012) poukázali na zvýšené hodnoty Be v mobilních frakcích sekvenční extrakce v nimi zkoumaných vzorcích půd (pH kolem 6). Jejich vzorky však měly celkovou průměrnou koncentraci Be přes  $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , která je výrazně vyšší než u nekontaminované půdy.

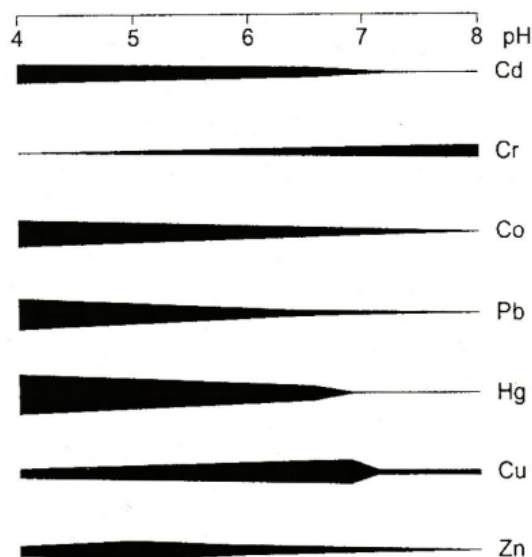
#### e) Ostatní kovové prvky

Pro ostatní vybrané rizikové kovy platí, že se stoupajícím pH se jejich mobilita snižuje. I když se jejich konkrétní křivky mobility v závislosti na pH mírně liší, všechny vykazují podobný klesající trend. Při dostatečně vysokém pH podléhají buďto precipitaci, anebo jsou sorbovány na koloidní materiál (Król et al. 2020).

Nejméně mobilním kovem v půdách je olovo, které je velmi dobře adsorbováno jílovou frakcí a humusem; a zároveň snadno tvoří precipitáty s karbonáty, hydroxidy a podobně. Naopak komplexy s fulvokyselinami však mohou mobilitu olova zvýšit. Obecně je však mobilita tohoto kovu velmi nízká a s ohledem na jeho schopnost bio-akumulace je kontaminace půdy olovem většinou trvalá (Tlustoš et al. 2007). Naopak velice mobilní je kadmium, které je při hodnotách  $\text{pH} < 6$  velmi rozpustné a není téměř vůbec sorbováno. Stejně jako většina kovů tvořících kationty se kadmium při zvyšování pH buďto adsorbuje na koloidy, nebo tvoří precipitáty, a tím se jeho mobilita snižuje. Nikl je za normálních podmínek mobilní a netvoří vůbec sraženiny, takže jeho imobilizace probíhá výhradně skrz adsorpci. Jeho mobilita může být zvýšená vytvářením komplexů s organickými a anorganickými ligandy (McLean & Bledsoe 1992). Obecně se mobilita niklu výrazně snižuje až při hodnotách  $\text{pH} > 8$ . Zinek je snadno adsorbován minerální a organickou složkou půdy a akumuluje se v povrchovém horizontu půdy (Tlustoš et al. 2007).

V kyselém prostředí je velice mobilní, a i když při vyšších hodnotách pH tvoří sraženiny, ty jsou poměrně rozpustné (McLean & Bledsoe 1992). Król et al. (2020) v jejich experimentu s půdami (pH = 5,6) zjistili, že extrakcí v demineralizované vodě se v porovnání s ostatními kovy uvolnilo nejvíce zinku. Mobilita mědi je považována za nejnižší po olovu. V běžných půdních podmínkách měď nevytváří sraženiny, a pokud ano, tak jsou nestabilní. Ačkoliv podléhá (po olovu) nejvíce adsorpci, má velmi velkou afinitu k vytváření organických komplexů, které následně mohou zvýšit její mobilitu (McLean & Bledsoe 1992). Obsah organických látek je proto vhodnějším indikátorem mobility mědi než samotná hodnota pH (Tlustoš et al. 2007). Mobilita kobaltu závisí na množství oxidů Fe a Mn v půdě, na které se tento kov velmi snadno a rychle adsorbuje, obzvláště při vyšším pH. Při dalším zvyšování pH vznikají nerozpustné hydroxidy a karbonáty. Obecně je mobilita kobaltu vyšší než např. u olova nebo niklu, ale nižší než mobilita kadmia. Stejně jako ostatní kovy může tvořit komplexy s fulvokyselinami, které zvyšují jeho mobilitu. Tyto organické komplexy ovšem nejsou tak stabilní jako komplexy mědi, olova nebo niklu (Kim et al. 2006).

Mobilitu kovů v závislosti na pH půdního prostředí graficky znázorňuje následující obrázek (Obrázek 1). Rtuť (Hg) není vybraným kovem pro tuto práci, nicméně se také jedná o rizikový kov. Na obrázku není znázorněná mobilita As, Be, Ni a V. Podstatné je ovšem znázornění stoupající mobility chromu s rostoucím pH v porovnání s kovy tvořící kationty.



Obrázek 1: Mobilita kovů v půdě v závislosti na pH (Šarapatka 2014).



Následující tabulka (Tabulka 4), kterou ve svém článku uvádí Schmitt a Sticker (1991), porovnává mobilitu u dalších (polo)kovů v závislosti na pH. Je rozdělena do třech kategorií podle míry mobility. Autoři v tabulce neuvádí kobalt ani vanad, ovšem ze zjištění Chen et al. (2021) je zřejmé, že mobilita vanadu by měla stejný trend jako As a Cr. Mobilita kobaltu byla znázorněna na předcházejícím obrázku.

*Tabulka 4: Míra mobility vybraných (polo)kovů v závislosti na pH (Schmitt & Sticker 1991).*

Mobilita	pH	
	4,2 - 6,6	6,7 - 8,8
Poměrně mobilní	Cd, Hg, Ni, Zn	As, Cr
Mírně mobilní	As, Be, Cr	Be, Cd, Hg, Zn
Pomalou / málo mobilní	Cu, Pb	Cu, Pb, Ni

### 3.6 Princip extrakcí rizikových (polo)kovů

Ke kvantitativnímu posouzení obsahu rizikových (polo)kovů v půdě slouží mnoho analytických metod. Pro měření celkového obsahu těchto prvků se nejčastěji využívá (pseudo-)totální rozklad (McGrath 1996; McLean & Bledsoe 1992). Jedná se o proces, při kterém je vzorek rozložen silnými kyselinami (HNO<sub>3</sub>, HCl a HF) pod zvýšeným tlakem a teplotou, což způsobí, že se (polo)kovy obsažené v daném půdním vzorku ve všech formách dostanou do rozpuštěné fáze roztoku. Ten je následně možné analyzovat pomocí různých analytických metod, nejčastěji spektroskopicky. Celkové koncentrace prvků v půdě jsou užitečné pro porovnávání míry kontaminace ve vertikálním nebo horizontálním směru půdy; stejně jako pro porovnání míry znečištění těmito prvky na jednom místě za určitý čas (McLean & Bledsoe 1992).

Předmětem mnoha studií je toxicita a bio-využitelnost rizikových (polo)kovů v půdách pro rostliny a ostatní organismy nebo obecně původ rizikových prvků v půdách (antropogenní/geogenní činnost) (Filgueiras et al. 2002). V takovém případě však pouhé měření celkové koncentrace daného (polo)kovu v půdě není postačující, jelikož nerozlišuje mezi mírou jejich mobility. Od 80. let minulého století byla vyvinutá celá řada jednoduchých a sekvenčních extrakcí, jejichž použitím je možné změřit koncentrace různě mobilních fází těchto prvků. Proces těchto extrakcí zahrnuje použití různých extraktantů (neboli rozpouštědel), přičemž každý z nich reaguje

s jinak dostupnou formou (polo)kovů v určité frakci, které následně odpovídají různé míře mobility (polo)kovů (Quevauviller 1998).

Jednoduché extrakce se nejčastěji provádějí v demineralizované H<sub>2</sub>O, neutrálním roztoku solí (např. CaCl<sub>2</sub>) nebo pomocí chelatačních činidel (např. EDTA nebo DTPA) (Ettler et al. 2007). Tyto extraktanty lze obecně zařadit mezi slabé, jelikož se jimi extrahují nejmobilnější frakce (polo)kovů (Quevauviller 1998). Extrakcí v H<sub>2</sub>O se uvolní zejména frakce rozpustná ve vodě, kterou tvoří volné ionty kovů. Jedná se o nejmobilnější frakci. Extrakce v H<sub>2</sub>O se také používá pro porovnání hodnot s jinými typy extrakcí. Roztokem neutrálních solí se uvolní tzv. výměnná frakce, která představuje slabě adsorbované kationty na povrchu koloidů (Filgueiras et al. 2002). Použitím tohoto roztoku se uvolní kationty kovů, které jsou vyměněny za kationty soli extraktantu (Ca<sup>2+</sup>). Kovy jsou pak v roztoku CaCl<sub>2</sub> ve formě volných iontů nebo chlorokomplexů (Ettler et al. 2007). Chelatační činidla jako EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová) nebo DTPA (kyselina diethylentriaminpentaoctová) extrahují ligandy (polo)kovů, které se považují za bio-využitelné. Tyto činidla mají vysokou účinnost extrakce (Filgueiras et al. 2002). Ettler et al. (2007) uvádějí extrakci v 0,01 M CaCl<sub>2</sub> jako jednu z nejefektivnějších metod zejména kvůli mechanismu uvolnění iontů (polo)kovů, který je podobný přirozeným procesům probíhajícím v půdě. Jedná se zároveň o extrakci (dle Quevauviller 1998), která byla spolu s extrakcí v H<sub>2</sub>O provedena v této bakalářské práci.



Sekvenční extrakce kovů je na rozdíl od jednoduchých extrakcí náročnější na čas a práci, poskytuje však komplexní představu o speciaci jednotlivých kovů (Filgueiras et al. 2002). Sekvenční extrakce polokovů se také provádí, ovšem postup a extraktanty se liší (Wenzel et al. 2001). Termín speciace vyjadřuje formu, v jaké se určitý prvek vyskytuje v půdě v souvislosti s jeho mobilitou. V závislosti na speciaci (polo)kovů je v půdě definováno 8 frakcí, ve kterých se tyto prvky mohou vyskytovat (Filgueiras et al. 2002). Princip sekvenční extrakce spočívá v postupné aplikaci extraktantů, přičemž každý následující extraktant je silnější než ten předešlý. V závislosti na daném postupu a počtu kroků extrakce se postupně uvolní (polo)kovy od nejmobilnějších forem až po nemobilní (polo)kovy obsažené v minerálech (residuální frakce) (Mulligan et al. 2001).

Existují desítky variací sekvenčních extrakcí, přičemž každá z nich může být vhodná pro jiný typ vzorků a sledovaných prvků. Jednotlivé metody sekvenčních

extrakcí se liší jak v počtu kroků, tak i koncentracemi použitých extraktantů (Filgueiras et al. 2002). Poměrně často využívanou metodou je standardizovaná tři kroková sekvenční extrakce BCR (European Community Bureau of Reference). Rauret et al. (2000) detailně popisují tuto metodu, jejíž postup sloužil jako podklad pro sekvenční extrakci kovů v praktické části této bakalářské práce.

Ačkoliv se jednotlivé metody sekvenčních extrakcí liší, počet frakcí a používané extraktanty lze obecně shrnout pro všechny. Následující tabulka (Tabulka 5) popisuje konkrétní extraktanty použité pro každou operativně definovanou frakci a zároveň vyjadřuje klesající mobilitu (polo)kovů a stoupající sílu extraktantů v každém dalším kroku extrakce.

Tabulka 5: Vztah mezi mobilitou kovů v každé frakci extrakce a silou použitých extraktantů (Filgueiras et al. 2002).

	<b>Operativně definována frakce</b>	<b>Extraktant</b>	
 Mobilita (polo)kovů	Výměnná	CaCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OAc, BaCl <sub>2</sub>	 Síla extraktantů
	Rozpustná v kyselinách (karbonáty)	HOAc, NaOAc	
	Lehce redukovatelná (oxidy Mn)	NH <sub>2</sub> OH.HCl	
	Lehce oxidovatelná (humínové kyseliny a fulvokyseliny)	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , NaOCl	
	Mírně redukovatelná (amorfní oxidy Fe)	NH <sub>4</sub> Ox/HOX, NH <sub>2</sub> OH.HCl/HOAc	
	Oxidovatelné oxidy + sulfidy	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> OAc	
	Těžce redukovatelné oxidy (krystalické oxidy Fe)	DCB, NH <sub>4</sub> Ox/AA	
	Residuální	HF, HF+HNO <sub>3</sub>	

Při použití metody BCR je prvním krokem extrahování kovů z druhé frakce (tj. rozpustné v kyselinách) aplikací kyseliny octové, čím se rozpustí přítomné karbonáty. Ty mohou obsahovat kovy adsorbované na jejich povrch nebo s nimi tvořit sraženiny.

Tato frakce je relativně nestabilní a závislá na pH půdy. Kovy z první frakce, která není součástí BCR, je možné extrahovat paralelně provedením jednoduché extrakce na jiném vzorku (z té samé půdy). Druhým krokem je aplikace chloridu hydroxylamonného, který redukuje oxidy Mn (3. frakce) a uvolní do roztoku na ně adsorbované kovy. Jedním z problémů tohoto kroku je ovšem rovněž možné uvolnění kovů vázaných na organickou frakci. Posledním krokem metody BCR je extrakce kovů z oxidovatelných oxidů a sulfidů (6. frakce) za použití peroxidu vodíku a octanu amonného. Do této frakce patří kovy vyskytující se v půdě jako komplexy s organickými látkami, ve formě povlaku minerálních částic nebo se jedná o kovy uložené v půdě procesem bio-akumulace. Použití octanu amonného upraveného na pH 2 je nezbytné z důvodu předcházení readsorpce kovů na oxidovaný substrát, což by opět imobilizovalo uvolněné kovy v roztoku. Peroxid vodíku v tomto kroku je však také schopen rozložit oxidy Fe, na které není přímo BCR zaměřena. Peroxid naopak není schopen uvolnit všechny kovy asociované se sulfidy. Jeho výhodou však je, že obecně nemá vliv na rozpuštění silikátů (tj. residuální frakce), která představuje nejméně mobilní formy kovů. Výměnná frakce a frakce rozpustná v kyselinách jsou považovány za nejmobilnější a nejvíce bio-využitelné. Další frakce jsou za běžných podmínek v půdě relativně stabilní. Výhodou metody BCR je relativně menší časová náročnost v porovnání s některými více krokovými metodami. Nevýhodou ovšem může být menší přesnost v porovnání s jinými metodami z důvodu menšího počtu kroků (Filgueiras et al. 2002).

Sekvenční extrakce polokovů (zejména As a Se) se liší od sekvenční extrakce kovů jak počtem kroků, tak i použitými extraktanty. Modifikovanou metodu detailně popisuje Wenzel et al. (2001), jejíž postup sloužil jako podklad pro sekvenční extrakci arsenu v praktické části této práce. Tato metoda sestává z pěti kroků, v praktické části této práce byly ovšem provedeny pouze první dva kroky, které představují nejvíce mobilní frakce. Tyto vybrané frakce jsou rovněž detailněji popsány v následujícím textu. První krok extrakce uvolní nespecificky adsorbovanou frakci arsenu, která je lehce vyměnitelná a nejvíce mobilní. Pro tento krok extrakce se používá roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Tato frakce je zároveň obecně nejdůležitější z hlediska stanovení rizika toxicity arsenu na organismy a životní prostředí. Druhý krok je zaměřen na specificky adsorbovanou frakci arsenu, která je charakterizována větší vazební silou než nespecifická sorpce. Takto adsorbované oxyanionty arsenu jsou méně mobilní než

první frakce, nicméně změna pH může jejich mobilitu lehce ovlivnit. Pro druhý krok této extrakce arsenu je použit roztok  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . V původní modifikované sekvenční extrakci polokovů představují zbylé tři frakce polokovy navázané na amorfnní oxidy, dál na krystalické oxidy, a nakonec na residuální frakci. Tyto tři frakce jsou za běžných půdních podmínek imobilní (Wenzel et al. 2001).

### 3.7 Možné způsoby remediace kontaminovaných půd

Rizikové (polo)kovy mohou být v půdě zadržovány adsorpcí, vytvářením komplexů nebo sraženin. Naopak mobilní formy těchto prvků se mohou z půdy dostávat díky jejich příjmu rostlinami, vyplavováním a některé i výparem (pouze Hg, As a Se). V závislosti na míře kontaminace půd rizikovými (polo)kovy, konkrétních (polo)kovech a na jejich mobilitě existuje celá řada metod pro remediaci (neboli nápravu) těchto lokalit. Hlavní dva přístupy se dělí na imobilizaci a mobilizaci těchto rizikových prvků (Bolan, a další, 2014). Další možné dělení je dle místa realizace remediačních technologií, a to na *in situ* (na místě) nebo *ex situ* (půda zpracována na jiném místě) (Mulligan et al. 2001).

#### Mobilizace

Remediace skrz zvýšení mobility rizikových (polo)kovů může probíhat několika mechanismy. Principem této metody je uvolnění rizikových prvků do mobilní a bio-využitelné formy, které jsou následně buď přijímány rostlinami (fytoextrakce), anebo jsou z půdy vymyty. Účelem fytoextrakce je zafixovat tyto prvky v pletivech rostlin, kde jsou následně lépe izolovatelné než v půdě. Pro tento typ remediace se nepoužívají hospodářsky významné rostliny (Bolan et al. 2014). Vhodné jsou zejména druhy, které jsou schopné akumulovat velké koncentrace kadmia, mědi, olova, niklu a zinku. Tuto schopnost mají především kopřiva (*Urtica*), penízek (*Thlaspi*), merlík (*Chenopodium*), křídlatka sachalinská (*Polygonum sachalense*) a tařinka (*Alyssum*) (Mulligan et al. 2001). Mobilizace (polo)kovů v půdě probíhá aplikací desorpčních činidel, chelatačních činidel, solných roztoků a hnojiv do půdy, ale i mikrobiální aktivitou (Bolan et al. 2014).

Desorpční činidla mají schopnost uvolnit (polo)kovy adsorbované na povrchu koloidů. Chelatační činidla (např. EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová) mají velkou afinitu pro vázání kovových iontů. Vzniklé cheláty jsou následně velmi lehce využitelnou formou pro příjem rostlinami. Aplikace hnojiv, zejména fosfátů má

mobilizující účinek na (polo)kovy tvořící oxyanionty (např. As a Cr). Tanhan et al. (2011) zjistili, že po aplikaci kravského trusu byly nalezeny nejvyšší koncentrace Pb v kořenech a výhoncích sledovaných rostlin. Nicméně v půdách s menším obsahem organických látek a s vyšším obsahem sulfidů mělo přidání hnojiv na Pb imobilizační účinek. Použití solného roztoku (např. NaCl) s EDTA zvyšují mobilitu Cd a Pb více než aplikace samotné EDTA. Na mobilitu (polo)kovů má rovněž velký vliv mikrobiální aktivita. Arsen může být mikrobiálně redukován z  $As^{5+}$  na mobilnější formu  $As^{3+}$ , anebo až na elementární  $As^0$ , který je následně vysrážen jako  $As_2S_3$  (Bolan et al. 2014). Obecně může být vymývání rizikových (polo)kovů z půd prováděno různými chemickými látkami. Mulligan et al. (2001) uvádí, že vymytí stejného množství kontaminantů vodou by trvalo 400 let v porovnání se 4 lety při použití chemikálií. Nebezpečím mobilizace rizikových (polo)kovů s ohledem na fytoextrakci je ovšem potenciální vyplavení těchto prvků bez jejich následného příjmu rostlinami, a tedy nevyhnutná kontaminace podzemních vod (Bolan et al. 2014).

### **Imobilizace**

Imobilizační metody mají za cíl vázat rizikové (polo)kovy do forem, které již nejsou využitelné pro organismy, a to zejména skrz adsorpci, precipitaci, anebo vytváření komplexů. Následně je možné předejít jejich transportu do potravního řetězce a podzemních vod. Tyto metody zpravidla probíhají aplikací sloučenin fosfátů, materiálů na bázi vápníku, organických kompostů, oxidů kovů a biouhlu (Bolan et al. 2014).

Fosfáty svým účinkem mobilizují (polo)kovy tvořící oxyanionty, ovšem na kovy tvořící kationty mají naopak imobilizační efekt (zejména Cd, Pb a Zn). Nicméně, do velké míry to také závisí na pH půdy a dalších faktorech. Vápenaté materiály jsou používány zejména pro upravení pH půdy s čím ovšem také souvisí jejich imobilizační účinky. Jelikož se při vyšším pH většina kovů adsorbuje, nebo vytváří precipitáty, je tato metoda efektivní pro některé kovy (např. Cd, Pb, Zn, Ni). Organické komposty (také biosolidy) imobilizují (polo)kovy skrz adsorpci, redoxní reakce a tvorbu komplexů. Přidání organické hmoty do půdy zvyšuje CEC, což následně zvyšuje kapacitu půdy pro adsorpci (polo)kovů. Nicméně (polo)kovy mohou s organickými látkami tvořit jak rozpustné, tak i nerozpustné komplexy. Mechanismus (i)imobilizace proto závisí na konkrétním typu přidávané organické hmoty. Oxidy kovů (Al, Mn, Fe) jsou důležitou složkou, která ovlivňuje mobilitu rizikových (polo)kovů. Díky svému

velkému povrchu jsou efektivní při adsorpci celé řady (polo)kovů, ale účastní se s nimi také koprecipitace (spolusrážení). Aplikace biouhlu (také biochar) je poměrně nová metoda, která je předmětem mnoha studií. Využití tohoto materiálu však není vhodné pro všechny (polo)kovy, kdy v závislosti na druhu biouhlu a jeho složení jsou jeho aplikace některé (polo)kovy imobilizované ale jiné mobilizované. Nevýhoda imobilizačních metod je dána nejistotou ohledně doby, po kterou zůstanou (polo)kovy v imobilizované formě a je tedy nezbytný monitoring takto ošetřených lokalit (Bolan et al. 2014).

Výše zmíněné metody remediace patří mezi technologie *in situ*, jelikož jejich aplikace probíhá přímo na dané lokalitě. Na místě se provádí i metoda tzv. izolace, která zahrnuje vitrifikaci (roztavení a následné ztuhnutí půdy při vysokém elektrickém proudu), zapouzdření (vytvoření inertního odpadu) a další. Metody *ex situ* zahrnují fyzickou separaci (separace částic podle velikosti nebo magneticky), vymývání půdy a pyrometalurgický proces (získávání (polo)kovů z půdy tavením) (Mulligan et al. 2001).

## 4. Metodika práce

### 4.1 Popis lokalit

Lokality vybrané pro odběr půdních vzorků byly vybrány dle rozličné míry antropogenní činnosti, jelikož právě tato činnost je jedním z hlavních zdrojů mobilních, a tedy nejvíc bio-využitelných forem rizikových (polo)kovů. První lokalita (1) se nachází na Slovensku, jedná se o soukromou zahradu mimo velké město a těžký průmysl. Druhá lokalita (2) je soukromé zemědělské pole, které se pravidelně hnojí a nachází se nedaleko bývalé skládky elektronického odpadu v obci Nedrahovice ve Středočeském kraji. Třetí lokalitou (3) je přímo areál hutě v obci Komárov ve Středočeském kraji, jde o místo s historicky rozsáhlou metalurgickou činností. Číselné označení lokalit v závorce je použito později v práci, zejména při interpretaci výsledků provedených měření a analýz.

#### 4.1.1 Lemešany, SR

Jedná se o malou obec na východě Slovenské republiky bez historicky významné průmyslové činnosti. Vzorky půdy byly odebrány na soukromém pozemku, konkrétně v části zahrady cca 150 metrů od hlavní cesty, kde je pěstována zelenina, půda je sporadicky hnojena minerálními hnojivy a v blízkosti jsou vysazené ovocné stromy. Geologické podloží oblasti tvoří fluviální sedimenty kvartéru, typ půdy je nivní humózní hlína až hlinitě-písčítá hlína údolních niv (řeky Torysa), mohou se vyskytovat i jílovité půdy. Často se v těchto půdách vyskytují karbonáty (např.  $\text{CaCO}_3$  nebo  $\text{MgCO}_3$ ).

#### 4.1.2 Nedrahovice, ČR

Jde o malou obec ve Středočeském kraji v České republice. V minulém století se na jejím okraji nacházela skládka odpadu. Zájmovou lokalitou pro odběr vzorků půdy je soukromé zemědělské pole, kde se pěstuje ovoce, které je pravidelně hnojeno a ošetřováno pesticidy. Vzorek byl odebrán z části pole cca 200 metrů od cesty, kde ovoce neroste tak dobře jako na zbytku pole. Geologické podloží oblasti tvoří hlubinný magmatit karbonu a permu, tvořeno převážně granitem, syenitem a křemenným monzonitem. Jedná se o ornou půdu.



### 4.1.3 Komárov, ČR

Městys Komárov ve Středočeském kraji má půl tisíciletí dlouhou historii hutného průmyslu jako první železárna a slévárna železné litiny v českých zemích, v okolí se těžila železná ruda. Vybraná lokalita odběru vzorku půdy je na břehu Červeného potoka přímo v areálu firmy hutného průmyslu. Geologické podloží oblasti tvoří sedimenty vodních nádrží a fluviální nezpevněné sedimenty kvartéru, vyskytují se zde hlína, hlinitě-písčité půdy ale i písek a štěrk.

### 4.2 Odběr a příprava vzorků

Vzorky půdy z prvních dvou lokalit byly odebrány z hloubky 10-20 cm z dvou náhodných míst vzdálených cca 10 m od sebe. Vegetace v místě odběru vzorku byla odstraněna, stejně jako případné větší kameny. K odběru půdy byla použita plastová naběračka a vzorky byly uchovány ve skleněných lahvích z důvodu eliminace kontaminace (polo)kovy v průběhu procesu. Z každé lokality bylo odebráno dohromady cca 150 g půdy. Vzorek z Komárova byl odebrán již v roce 2015 podobným způsobem a byl uchováván v uzavřené plastové nádobě za účelem dalšího výzkumu.

Vzorky z prvních dvou lokalit byly osobitě pečlivě promíchaný a následně rozprostřeny na keramický táč a za pokojové teploty (20 °C) vysoušeny po dobu 21 dnů. Vzorek z Komárova nebyl vysoušen stejně jako půdy z ostatních dvou lokalit, jelikož byl po pěti letech již suchý. Všechny vzorky byly přesety skrz síto s oky o velikosti 2 mm, uloženy do plastových nádob a popsány.

Z každého vzorku byly pro jednotlivé analýzy naváženy tři navážky kvůli eliminaci náhodné chyby během jednotlivých měření. Použitá byla laboratorní váha Phoenix Instrument AS-224 s přesností 0,1 mg.

Navážky každé půdy pro jednotlivé rozklady, extrakce a další měření byly:

- 1 g pro sekvenční extrakci kovů do centrifugačních zkumavek značky Nalgene,
- 1 g pro sekvenční extrakci polokovů do centrifugačních zkumavek značky Nalgene,
- 1 g pro jednoduchou extrakci v  $\text{CaCl}_2$  do plastových 50 ml zkumavek,

- 1 g a 3 g pro jednoduchou extrakci v demineralizované H<sub>2</sub>O do plastových 50 ml zkumavek,
- 5 ml půdy pro měření pH v demineralizované H<sub>2</sub>O a KCl do plastových 50 ml zkumavek,
- 0,5 g pro měření CEC do plastových 50 ml zkumavek,
- 0,25 g pro pseudototální rozklad do speciálních teflonových kyvet.

### 4.3 Rozklady a měření vzorků

Všechny rozklady a analýzy byly provedeny v laboratoři katedry geoenvironmentálních věd na fakultě životního prostředí České Zemědělské Univerzity v Praze. Výsledné roztoky po provedení rozkladů a extrakcí byly pomocí stříkačky přefiltrovány skrz filtr z acetátu celulózy o velikosti pórů 0,2 μm a získané roztoky byly dále zředěny 2 % HNO<sub>3</sub> analytické kvality případně demineralizovanou H<sub>2</sub>O v příslušném poměru (s ohledem na typ následné analýzy), uchovány v lednici a následně analyzovány laboratorním technikem pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP/OES; Agilent Technologies, USA). Vybrané vzorky byly dále měřeny na analyzátoru celkového (organického) uhlíku a celkového dusíku (TOC/TC/TN; Shimadzu, Japan) nebo pomocí iontové chromatografie (IC; Dionex, USA). Ostatní analýzy (pH a EC) byly měřeny osobně v rámci experimentální práce v laboratoři.

#### 4.3.1. Sekvenční extrakce kovů

Sekvenční extrakce kovů byla provedena dle Rauret et al. (2000). Pro první krok sekvenční extrakce kovů byl nejdříve v den extrakce připraven 0,11 mol.l<sup>-1</sup> roztok kyseliny octové (ledová kyselina octová s demineralizovanou H<sub>2</sub>O) a následně bylo do příslušných zkumavek s navážkami půd přidáno 40 ml tohoto roztoku. Zkumavky byly uzavřeny a horizontálně položeny do lineární třepačky na 16 hodin. Po této době byly zkumavky z třepačky vybrány a následně vloženy do centrifugy po dobu 10 minut pro urychlení usazení tuhé části suspenze. Ze zkumavek bylo odpipetováno 10 ml roztoku. Roztok byl přefiltrován přes stříkačkový filtr do připravených popsaných plastových zkumavek. Za účelem ředění bylo z těchto zkumavek odpipetováno 0,5 ml roztoku do dalších připravených a popsaných zkumavek a k nim bylo přidáno 9,5 ml 2 % HNO<sub>3</sub> (výsledné ředění pro měření bylo v poměru 1:19, neboli 20x). Tyto

zkumavky již byly připraveny pro ICP/OES analýzu. Zbylý roztok v odstředěných zkumavkách byl opatrně dekantován bez narušení usazené vrstvy půdy na dně.

V druhém kroku extrakce bylo do zkumavek z předchozího kroku přidáno 40 ml  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  roztoku chloridu hydroxylamonného, který byl opět připravený v daný den. Roztok byl připraven rozpuštěním 34,75 g  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ve 400 ml demineralizované  $\text{H}_2\text{O}$ , přidáním 25 ml  $2 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  a doplněním demineralizované  $\text{H}_2\text{O}$  do objemu 1 l. Zkumavky byly následně opět uzavřeny a vloženy do třepačky na 16 hodin, centrifugovány po dobu 10 minut a pak bylo odpipetováno 10 ml roztoku do připravených zkumavek. Jako v předchozím kroku bylo odpipetováno 0,5 ml roztoku do dalších zkumavek a 20 x zředěno s 2 %  $\text{HNO}_3$  pro měření ICP/OES. Zbytek roztoku byl ze zkumavek s půdou opět dekantován.

Ve třetím kroku bylo do zkumavek přidáno 10 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , byly uzavřeny a ponechány za občasného promíchání odstát po dobu 1 hodiny. Následně byly zkumavky odkryty a umístěny do sušárny při teplotě  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , dokud se  $\text{H}_2\text{O}_2$  nevypařil. Po odpaření bylo do zkumavek přidáno 50 ml  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  roztoku octanu amonného upraveného koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  na pH o hodnotě 2. Zkumavky byly uzavřeny, umístěny do lineární třepačky na 16 hodin, následně centrifugovány po dobu 10 minut a stejně jako v předchozích krocích bylo odpipetováno 10 ml do připravených zkumavek, pak 0,5 ml do dalších zkumavek a 20x zředěno s 2 %  $\text{HNO}_3$ .

#### **4.3.2 Sekvenční extrakce polokovů**

Sekvenční extrakce polokovů byla provedena dle Wenzel et al. (2001). V prvním kroku bylo do příslušných zkumavek přidáno 25 ml připraveného  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , zkumavky byly uzavřeny a uloženy do třepačky na 4 hodiny. Posléze byly centrifugovány po dobu 10 minut, 10 ml roztoku bylo odpipetováno do připravených zkumavek, pak 0,5 ml roztoku do dalších zkumavek a zředěno 20x s 2 %  $\text{HNO}_3$  pro měření ICP/OES. Zbytek roztoku byl ze zkumavek s půdou opatrně dekantován.

Pro druhý krok byl připraven čerstvý  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ , 25 ml tohoto roztoku bylo přidáno do zkumavek z předchozího kroku. Zkumavky byly uzavřeny a uloženy do třepačky na 16 hodin. Posléze byly stejně jako v předchozím kroku centrifugovány po dobu 10 minut, 10 ml roztoku bylo odpipetováno do

připravených zkumavek, pak 0,5 ml roztoku do dalších zkumavek a zředěno 20x s 2 % HNO<sub>3</sub>.

### **4.3.3 Jednoduché extrakce**

Pro další posouzení vyluhovatelnosti (polo)kovů byly provedeny dva druhy jednoduchých extrakcí, první v roztoku CaCl<sub>2</sub> (Quevauviller 1998) a druhá v demineralizované H<sub>2</sub>O. Extrakce v demineralizované H<sub>2</sub>O pak sloužila i k měření dalších prvků a EC.

#### **CaCl<sub>2</sub>**

Do příslušných zkumavek bylo přidáno 10 ml 0,01 mol L<sup>-1</sup> roztoku CaCl<sub>2</sub>, zkumavky pak byly uzavřeny a umístěny do třepačky po dobu 3 hodin. Následovala centrifugace po dobu 10 minut, odpipetování 10 ml roztoku do připravených a popsaných zkumavek a odběr 0,5 ml roztoku do dalších zkumavek a ředění 20x s 2 % HNO<sub>3</sub>.

#### **H<sub>2</sub>O**

Byly provedeny dvě jednoduché extrakce v H<sub>2</sub>O, kvůli zhodnocení vlivu délky třepání s ohledem na množství uvolněných prvků. Pro první extrakci bylo do připravených zkumavek s navážkami 1 g přidáno 10 ml demineralizované H<sub>2</sub>O, ty byly umístěny do třepačky na 3 hodiny, pak centrifugovány po dobu 10 minut a do připravených zkumavek bylo odpipetováno 10 ml roztoku. Stejně jako při ostatních extrakcích bylo do dalších zkumavek odpipetováno 0,5 ml roztoku a zředěno 20x s 2 % HNO<sub>3</sub>.

Druhá extrakce se lišila navážkou, která činila 3 g a objemem přidané H<sub>2</sub>O, které bylo 30 ml, poměr pevné a kapalné části tedy zůstal stejný. Čas třepání byl tentokrát 16 hodin, po něm následovala centrifugace po dobu 10 minut, odpipetování 10 ml roztoku do dalších zkumavek a z toho 1 ml do zkumavek určených k měření ICP/OES. Rozdílné bylo i ředění, které bylo v tomto případě 1:9 (tzn. 10x), tudíž bylo přidáno 9 ml 2 % HNO<sub>3</sub> (ICP/OES) nebo demineralizované H<sub>2</sub>O (IC a TOC/TC/TN; uvedeno dále v textu). Zbylý roztok byl dále využit k měření EC.

### **4.3.4 pH**

Měření pH hodnot půd bylo provedeno pomocí dvou typů experimentů, a to v KCl a demineralizované H<sub>2</sub>O (ISO 10390:2005), s využitím digitálního pH metru

(pH 7310, WTW, Germany) se sondou (SenTix 41, WTW, Germany). Před začátkem měření byl přístroj kalibrován pomocí třech kalibračních roztoků o hodnotě pH 4,01; 7,00 a 10,00. Do příslušných zkumavek bylo přidáno 25 ml 1 mol.l<sup>-1</sup> roztoku KCl či demineralizované H<sub>2</sub>O. Zkumavky byly následně třepány po dobu 1 hodiny, poté ovšem nebyly centrifugovány, ale byly vertikálně postaveny po dobu 1 hodiny a sediment se usadil na dně vlivem gravitace. Sonda pH metru byla opatrně vložena do zkumavek a když se již hodnota neměnila, byla z pH metru odečtena a zapsána na tabulky.

#### **4.3.5 Celkový (organický) uhlík a celkový dusík – TOC/TC/TN**

Analýza celkového organického uhlíku, celkového uhlíku a celkového dusíku byla provedena se zbylým roztokem z jednoduché extrakce v H<sub>2</sub>O, kde byla navážka 3 g. Do skleněných zkumavek bylo odpipetováno 2,4 ml roztoku a následně doplněno 21,6 ml demineralizované H<sub>2</sub>O na celkový objem 24 ml (tzn. 10x zředěno). Tyto zkumavky byly připravené na měření pomocí TOC/TC/TN analyzátoru.

#### **4.3.6 Elektrická vodivost – EC**

Měření elektrické vodivosti bylo provedeno se zbytkem roztoku ve zkumavkách z jednoduché extrakce v H<sub>2</sub>O s navážkou 3 g. EC bylo měřeno po odpipetování 2,4 ml roztoku pro analýzu TOC/TC/TN. Měření bylo provedeno pomocí multimetru (Multi 3420, WTW, Germany) se sondou na měření EC, která byla vložena do zkumavek a hodnota byla po ustálení odečtena a zapsána do tabulky.

#### **4.3.7 Kationtová výměnná kapacita – CEC**

Měření CEC bylo provedeno dle Carter a Gregorich (2007). Do příslušných zkumavek bylo přidáno 30 ml 0,1 mol.l<sup>-1</sup> roztoku BaCl<sub>2</sub>, zkumavky byly vloženy do třepačky na 2 hodiny a následně centrifugovány po dobu 10 minut. Ze zkumavek bylo odpipetováno 10 ml roztoku, do dalších zkumavek pak 0,5 ml a zředěno s 2 % HNO<sub>3</sub> v poměru 1:19 (tzn. zředěno 20x).

#### **4.3.8 Pseudototální rozklad**

Pseudototální rozklad byl proveden dle metody U.S. EPA 3051A (EPA, 2007). Do speciálních teflonových kyvet s naváženou půdou byly přidány koncentrované kyseliny, a to 9 ml HNO<sub>3</sub> a 3 ml HCl. Takto připravené vzorky byly ponechány přes noc v digestoři. Poměr HNO<sub>3</sub> k HCl je opačný než u lučavky královské, tato kyselina

se nazývá lučavka Leffortova, někdy zvaná obrácená lučavka. Příští den byl s pomocí laboratorního technika proveden mikrovlnný rozklad, kyvety byly uloženy do stojanu a ten byl vložen do speciální mikrovlnné trouby (Anton-Paar, Austria), program rozkladu podle normy ČSN EN 13656 (83 8014) trval 25 minut. Vzorky byly po skončení rozkladu vybrány z trouby a ponechány vychladnout pod digestoří po dobu 1 hodiny. Roztok z kyvet se po rozkladu umístil do jiných teflonových kyvet s plochým dnem (Savillex), které byly umístěny na varnou desku při teplotě 120 °C. Po odpaření kyseliny byl do kyvet pipetou přidán 1 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a opět při teplotě 120 °C ponechán odpařit. Celý tento proces trval kolem 2 hodin. Do kyvet, které již byly sundány z varné desky, bylo následně přidáno 5 ml 2 % HNO<sub>3</sub>. Roztok byl přefiltrován do připravených a popsanych zkumavek. Do dalších zkumavek bylo odpipetováno 0,2 ml přefiltrovaného roztoku, ke kterému bylo přidáno 9,8 ml 2 % HNO<sub>3</sub> (tzn. výsledné ředění pro měření bylo 50x).

#### 4.4 ICP/OES

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je jedním z mnoha druhů spektrometrie, které jsou používány k analyzování stopových množství prvků ve vzorcích. Před měřením je potřeba přístroj nakalibrovat podle roztoků s předem známou koncentrací prvků. Vzorek musí být naředěný ve vhodném poměru tak, aby se aparát přístroje nezanesl, ale zároveň aby byla dostatečná koncentrace prvků k jejich detekci. Roztok analytického vzorku vhodně naředěný s 2 % HNO<sub>3</sub> se pomocí nasávací hadičky přístroje vstříkne a zmlží do komory hořáku pod atmosférou argonu, kde se vlivem silného vysokofrekvenčního střídavého magnetického pole udržuje argonové plazma. Při teplotách kolem 10 000 K se vazby mezi sloučeninami prvků rozpadají a prvky přecházejí do vyšších excitovaných stavů. Přístroj funguje na principu analyzování emitovaného záření, které tyto prvky vyzařují při přechodu z excitovaného stavu do energeticky stabilnějšího stavu, přičemž každý prvek při tom vyzařuje záření se svoji specifickou vlnovou délkou. Přístroj analyzuje každý vzorek osobitě, přičemž se mezi jednotlivými vzorky nasávací hadička pročistí čistou analytickou 2 % HNO<sub>3</sub>. Výsledným výstupem je tabulka koncentrací zkoumaných prvků jednotlivých vzorků pro všechny analýzy (Anonym 2020).

## 4.5 Interpretace výsledků měření

Pro správnou interpretaci výsledků a jejich možné srovnání s dostupnou literaturou je potřeba převést získané výsledky z měření ICP/OES, které jsou v jednotkách  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , na jednotky  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Jinak řečeno, na rozdíl od počtu mg daného prvku v 1 l analyzovaného roztoku chceme vědět kolik mg daného prvku se vyskytuje v 1 kilogramu sušiny půdy. Přepočet byl proveden pomocí vzorce:

$$c [\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}] = c [\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}] * \left( \frac{V(\text{rozpouštědlo})[\text{ml}]}{m(\text{navážka})[\text{g}]} \right).$$

Kromě převedení na správné jednotky je potřebné přepočítat koncentrace podle ředění analytického roztoku vynásobením výsledků poměrem zředění (např. u roztoků ředěných v poměru 1:19, neboli ředěných 20x, byly výsledky vynásobeny číslem 20). Z každého rozkladu, měření a analýzy byly pro každý vzorek získané tři výsledky (tj. každý vzorek se měřil v triplikátu). Ve výsledcích práce se již uvádí pouze aritmetický průměr hodnot pro každý vzorek a příslušná směrodatná odchylka. Označení lokalit ve výsledcích je číselné, takže první lokalita je 1, druhá 2 a třetí 3. U některých analýz byly měřeny i koncentrace prvků v čistých rozpouštědlech bez navážky, a to kvůli odhalení potenciální přítomnosti prvků v samotných rozpouštědlech.

## 5. Výsledky

Naměřené hodnoty pH, CEC, EC, koncentrace (polo)kovů, TC/TOC/TN a koncentrace aniontů v půdách sloužily zejména jako faktory pro vysvětlení rozdílných koncentrací a mobility rizikových (polo)kovů ve studovaných půdách. Následující tabulka (Tabulka 6) uvádí hodnoty aktivní a výměnné půdní reakce, měrné elektrické vodivosti a kationtové výměnné kapacity pro vybrané lokality. Faktory ovlivňující mobilitu (polo)kovů, ve kterých se lokality nejvíce liší, jsou zejména pH a s tím souvisící CEC. Elektrická vodivost (EC) byla pro všechny lokality nízká a dle získaných hodnot tedy tyto půdy spadají do kategorie nezasolených půd dle klasifikace USDA. Podle získaných hodnot pH měla lokalita 1 alkalickou, lokalita 2 slabě kyselou a lokalita 3 kyselou půdu. Z výsledků je patrné, že v případě všech půd dochází k největšímu uvolňování  $\text{Ca}^{2+}$ . Celkové CEC je největší v případě lokality 1, kde byly nejvyšší hodnoty pozorovány pro  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ , zároveň se jedná o půdu s nejvyšším pH. Naopak největší množství uvolnitelného  $\text{K}^+$  se vyskytuje na lokalitě 3, která má nejnižší pH.

Tabulka 6: Změřené hodnoty obou typů pH, EC a CEC půd.

	Aktivní a výměnná půdní reakce a elektrická vodivost – EC		
	1	2	3
<b>pH<sub>H2O</sub></b>	8,41 ± 0,05	6,58 ± 0,04	5,80 ± 0,03
<b>pH<sub>KCl</sub></b>	7,86 ± 0,03	5,72 ± 0,08	4,93 ± 0,04
<b>EC [dS/m]</b>	1,68 ± 0,01	1,20 ± 0,07	1,33 ± 0,05
	CEC – kationtová výměnná kapacita [cmol.kg <sup>-1</sup> ]		
<b>K<sup>+</sup></b>	0,84 ± 0,03	0,83 ± 0,07	1,55 ± 0,09
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	13,27 ± 0,88	12,93 ± 0,81	11,96 ± 0,67
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	5,45 ± 0,42	2,33 ± 0,75	1,37 ± 0,13

Tabulka 7 vyjadřuje obsah běžných aniontů v půdách získaných iontovou chromatografií (IC). Obsah aniontů může rovněž sloužit k vysvětlení mobility rizikových (polo)kovů v půdě. Případy nulových hodnot nebo koncentrací pod mezí detekce vyjadřují pomlčky (-). Velmi vysoký obsah síranů je na lokalitě 3, která je charakteristická nízkým pH. Nejvyšší obsah aniontů  $\text{Cl}^-$  se vyskytuje na lokalitě 1, kde má půda nejvyšší pH. Obsah aniontů  $\text{PO}_4^{3-}$  na lokalitách 1 a 2 je možné vysvětlit



hnojením fosfátovými hnojivy. Kvůli velkým směrodatným odchylkám u měření  $\text{NO}_3^-$  na prvních dvou lokalitách nelze z těchto hodnot vyvodit exaktní závěry.

Tabulka 7: Obsah aniontů v půdách vyjádřený v  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

	Obsah aniontů [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ]		
	1	2	3
$\text{F}^-$	$2,41 \pm 0,09$	$5,28 \pm 0,51$	$5,17 \pm 0,35$
$\text{Cl}^-$	$21,84 \pm 2,19$	$5,73 \pm 0,44$	$7,76 \pm 0,38$
$\text{NO}_2^-$	$3,32 \pm 1,22$	-	-
$\text{NO}_3^-$	$39,68 \pm 28,82$	$40,32 \pm 10,02$	$6,97 \pm 1,72$
$\text{PO}_4^{3-}$	$60,67 \pm 1,56$	$55,82 \pm 4,68$	-
$\text{SO}_4^{2-}$	$6,42 \pm 1,79$	$72,67 \pm 12,98$	$175,36 \pm 13,20$

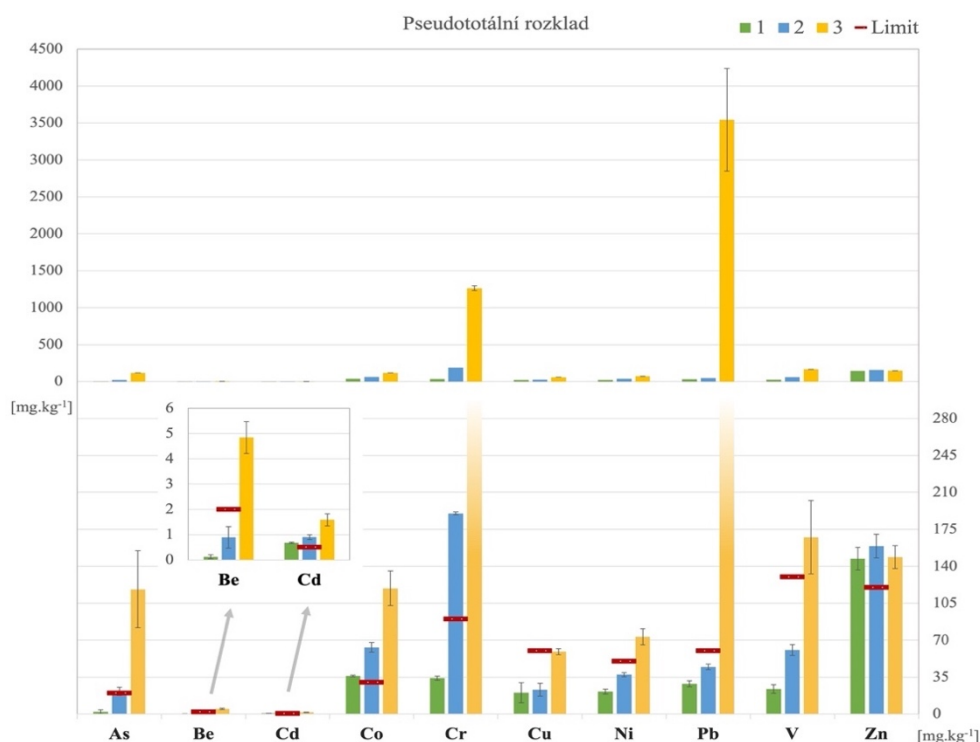
Tabulka 8 vyjadřuje hodnoty celkového uhlíku (TC), celkového organického uhlíku (TOC) a celkového dusíku (TN) v půdách. Překvapivě má nejvyšší obsah organického uhlíku lokalita 3 v porovnání se zahradou a soukromým zemědělským polem. U všech lokalit je poměr  $\text{TOC}:\text{TN} > 10$ , což vypovídá o nízké kvalitě humusu. Měření TOC ovšem nevypovídá o poměru huminových kyselin a fulvokyselin, které do velké míry ovlivňují mobilitu (polo)kovů. Nicméně, organické látky mají často redukční vlastnosti, i když tyto reakce ovlivňuje také hodnota pH a obsah kyslíku v půdě (Sáňka & Materna 2004).

Tabulka 8: Hodnoty celkového uhlíku (TC), celkového organického uhlíku (TOC) uhlíku a celkového dusíku (TN) vyjádřené v  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

	Celkový (organický) uhlík a dusík [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ]		
	1	2	3
<b>TC</b>	$1187,57 \pm 38,89$	$1279,07 \pm 68,56$	$1440,57 \pm 28,99$
<b>TOC</b>	$921,37 \pm 51,62$	$1085,00 \pm 59,60$	$1435,17 \pm 44,55$
<b>TN</b>	$41,86 \pm 0,81$	$53,39 \pm 2,92$	$34,88 \pm 1,30$

Z výsledků pseudo-totálního rozkladu vzorků je zjevné, že nejvyšší koncentrace rizikových (polo)kovů se obecně vyskytují na lokalitě 3 (kromě zinku), naopak nejméně na lokalitě 1. Graficky je to vyjádřeno na Obrázku 2. Preventivní hodnoty dle vyhlášky jsou v grafu vyznačeny jako červené čáry. Vzorek z lokality 1 měl koncentrace Cd, Co a Zn nad preventivními hodnotami podle vyhlášky. Na lokalitě 2 přesahovaly preventivní hodnoty navíc i u As a Cr. U půdy z lokality 3 byly

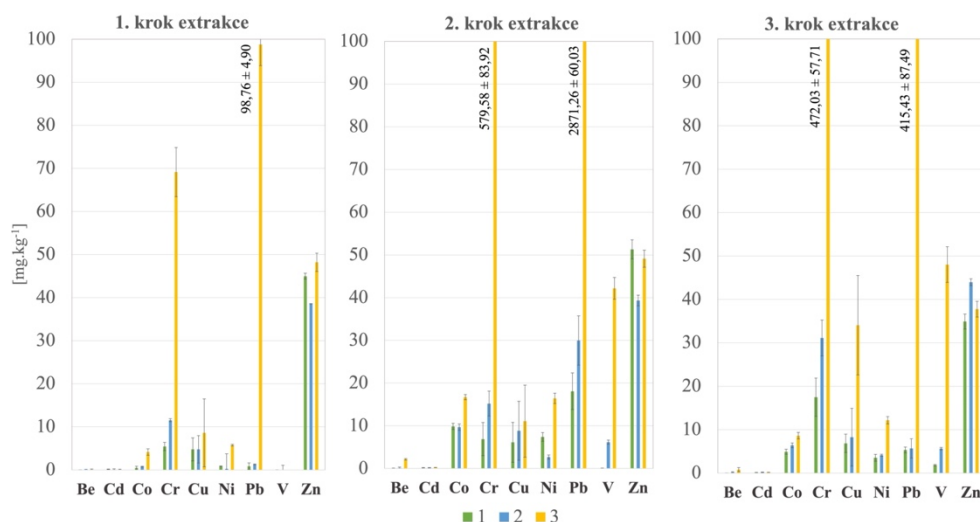
koncentrace všech kovů (kromě Cu) nad preventivními hodnotami podle vyhlášky, přičemž arsen byl o 78,29 mg.kg<sup>-1</sup> a olovo o 3142,40 mg.kg<sup>-1</sup> nad limitem indikačních hodnot. Získané výsledky odpovídají celkovému obsahu (polo)kovů v půdě, tj. jak mobilní, tak i imobilní formy (polo)kovů. Součástí pseudo-totálního rozkladu ovšem nebyla HF, tudíž celkový obsah nezahrnuje (polo)kovy obsažené v silikátech (křemičitanech). Číselně vyjádřeny hodnoty pseudo-totálního rozkladu jsou uvedeny v příloze (Příloha 1) na konci bakalářské práce.



Obrázek 2: Hodnoty koncentrací prvků v mg.kg<sup>-1</sup> pseudototálního rozkladu se směrodatnými odchylkami. Horní graf je ve větším měřítku pro vizualizaci odlehklých hodnot, dolní graf má detailnější stupnici pro lepší zobrazení menších hodnot. Červená čára představuje preventivní hodnoty daného (polo)kovu podle vyhlášky 153/2016 Sb.

Hodnoty jednotlivých kroků sekvenční extrakce kovů zobrazuje následující graf (Obrázek 3). Nejvyšší koncentrace ve všech krocích jsou na lokalitě 3, a to pro chrom a olovo. První krok extrakce představuje výměnnou frakci, druhý krok lehce redukovatelnou frakci (oxidy Mn) a třetí krok oxidovatelné oxidy a potenciálně i sulfidy. Zinek byl poměrně mobilní ve všech krocích sekvenční extrakce. Hodnoty mědi měly poměrně velké směrodatné odchylky. To může být vysvětleno heterogenním charakterem půdy, jelikož jeden vzorek může mít mírně jiné složení než druhý vzorek z té samé půdy. Z důvodu poměrně malých směrodatných odchylek u

ostatních kovů je však patrné, že vysoký rozptyl u Cu nebyl způsoben náhodnou chybou měření nebo postupem. Měď byla jediným prvkem, který měl podle pseudo-totálního rozkladu koncentrace nižší než preventivní hodnoty podle vyhlášky 153/2016 Sb. a zároveň se jedná i o esenciální prvek. Měď je zároveň považována za kov s nejnižší mobilitou po olovu. Z výše zmíněných důvodů není mobilita mědi kritickým problémem pro vybrané lokality. U vanadu bylo pozorováno, stejně jako u Co, Cr a Pb, významně vyšší zastoupení v 2. a 3. kroku extrakce.



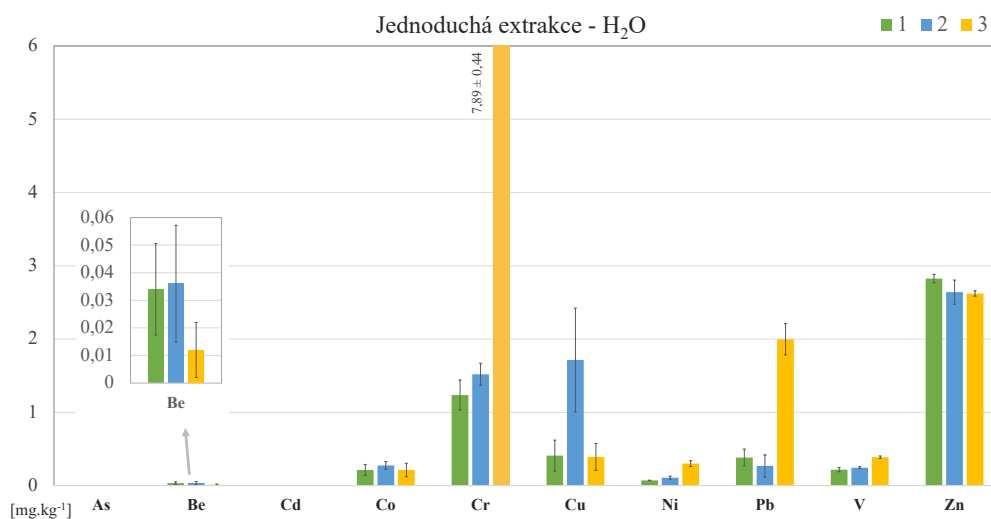
Obrázek 3: Extrahovaný obsah kovů uváděn v  $\text{mg.kg}^{-1}$  v jednotlivých krocích sekvenční extrakce kovů (arsen není uváděn v grafu, jelikož se jedná o polokov). Hodnoty přesahující stupnici jsou vypsány číselně.

Následující tabulka (Tabulka 9) vyjadřuje naměřené koncentrace arsenu ve dvou krocích sekvenční extrakce. Arsen, jako jediný polokov v této práci, byl analyzován sekvenční extrakcí polokovů. Zanedbatelné hodnoty arsenu v prvním kroku extrakce pro všechny lokality vypovídají o absenci mobilních forem. Jediná vyšší hodnota byla naměřená v druhém kroku extrakce pro lokalitu 3, kdy se však jedná o méně mobilní specificky adsorbovanou frakci. Tyto výsledky také odpovídají několikrát vyšší celkové koncentraci As na lokalitě 3 v porovnání s lokalitami 1 a 2.

Tabulka 9: Obsah arsenu ve dvou krocích sekvenční extrakce polokovů v  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

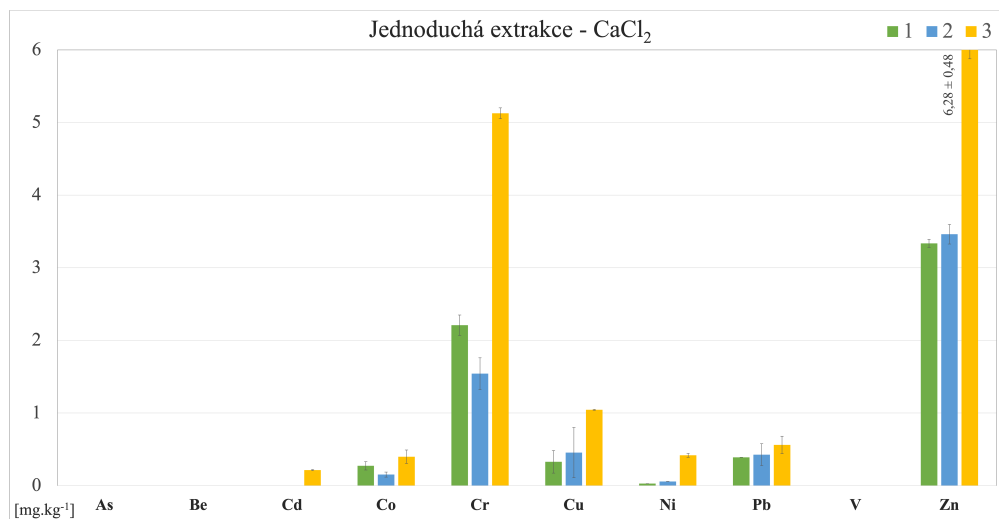
	Obsah As [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ]		
	1	2	3
<b>1. krok extrakce</b>	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,02
<b>2. krok extrakce</b>	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	<b>6,49 ± 1,18</b>

Koncentrace kovů získané z jednoduché extrakce v demineralizované H<sub>2</sub>O představovaly volné ionty v půdě a jsou graficky znázorněny na Obrázku 4. Pro popis výsledků byla použita delší extrakce (16 hodin), jelikož její výsledky byly více konzistentní než u kratší extrakce (3 hodiny). Nejvyšší hodnoty byly dosaženy u chromu na lokalitě 3. V případě arsenu a kadmia byly naměřeny nulové koncentrace. Zinek byl nejmobilnějším prvkem na všech lokalitách. V případě mědi jsou stejně jako u sekvenční extrakce velké směrodatné odchylky. Stejný problém byl pozorován i u beryllia, ovšem koncentrace beryllia v jednoduché extrakci byly obecně velmi nízké. Poměrně vysoké hodnoty mobilního olova měla lokalita 3, což souviselo i s jeho velkým celkovým obsahem v této půdě.



Obrázek 4: Hodnoty (polo)kovů z jednoduché extrakce H<sub>2</sub>O vyjádřeny v mg.kg<sup>-1</sup>. (hodnoty Be jsou zvýrazněné v menším měřítku, u As a Cd byly naměřeny nulové koncentrace).

Jednoduchá extrakce v CaCl<sub>2</sub> představovala výměnnou frakci a potenciálně nejmobilnější formy kovů pro organismy. Získané koncentrace jsou graficky znázorněny na Obrázku 5. Nejvyšší hodnoty byly získány pro chrom a zinek na lokalitě 3. V případě vanadu, beryllia a arsenu byly naměřeny nulové koncentrace. V tomto případě je ovšem důvodem použití roztoku CaCl<sub>2</sub>, jehož kationty Ca<sup>2+</sup> nemají schopnost vyměnit tyto anionty a uvolnit je do roztoku. Koncentrace mobilního kadmia byly naměřeny pouze na lokalitě 3 a nízké koncentrace mobilního kobaltu a olova byly naměřeny na všech lokalitách. Podobně jako v extrakci v H<sub>2</sub>O byl zinek nejmobilnější na všech lokalitách. Stejně jako u ostatních extrakcí byly pozorovány velké odchylky měření u mědi (kromě lokality 3) způsobené zejména heterogenním charakterem půdy.



Obrázek 5: Hodnoty (polo)kovů z jednoduché extrakce CaCl<sub>2</sub> vyjádřeny v mg.kg<sup>-1</sup>. (u As, Be a V byly naměřeny nulové koncentrace).

## 6. Diskuse

Vysvětlení mobility konkrétních prvků na vybraných lokalitách může být poměrně obtížné vzhledem k mnoha faktorům, které ji ovlivňují. Do značné míry situaci komplikuje i absence informací o redoxním potenciálu a podílu huminových kyselin a fulvokyselin v organické složce půd, které mají velký vliv na mobilitu těchto prvků v půdě (Tlustoš et al. 2007).

Nejmenší celkový obsah (polo)kovů ze všech lokalit byl pozorován na lokalitě 1, což je možné vysvětlit nízkou antropogenní činností v této oblasti. Vysoké pH na této lokalitě do značné míry omezuje mobilitu kovů, které standardně tvoří kationty. Naopak alkalická půdní reakce způsobuje vyšší hodnoty výměnné frakce chromu. Vyšší hodnoty kadmia (ale i přítomný arsen) se mohly do půdy dostat například hnojením fosfáty, což potvrzuje vyšší obsah  $\text{PO}_4^{3-}$  aniontů na této lokalitě (Tchounwou et al. 2012). Obsah zinku byl vyšší na všech lokalitách, ovšem jeho koncentrace nebyly významně nad limity preventivních hodnot podle vyhlášky. Původ zinku v půdě může být zvětráváním jeho rud, anebo spalováním fosilních paliv, přesunem větrem a následnou srážkovou depozicí. Ačkoliv je zinek esenciálním prvkem, jeho poměrně vysoká mobilita a zvýšené hodnoty na všech lokalitách by měly být důvodem pro další monitoring tohoto prvku v životním prostředí. Jelikož je tato lokalita využívána pro pěstování konzumních rostlin a plodin, vhodné způsoby remediacce nezahrnují fytoextrakci, ale spíše imobilizaci (Bolan et al. 2014). Nicméně už samotné vysoké pH do velké míry imobilizuje většinu těchto prvků v půdě a omezuje tak jejich bio-využitelnost (Tlustoš et al. 2007). Omezení používání hnojiv (zejména fosfáty) je nejvhodnější způsob snížení další kontaminace této lokality.

Velká míra aplikace hnojiv a pesticidů na lokalitě 2 vysvětluje zvýšený obsah arsenu a kadmia. Bývalá skládka odpadů na této lokalitě je dalším potenciálním zdrojem vyšších koncentrací (polo)kovů, a to zejména chromu; i když slabě kyselá reakce půdy do jisté míry omezuje jeho mobilitu. Vysoká hodnota kobaltu na této lokalitě může pocházet z používání pesticidů a hnojiv, ovšem jeho mobilita byla na všech lokalitách poměrně nízká a většina se vyskytovala ve formě residuální frakce (Barceloux 1999). Je proto racionální z části uvažovat o geogenním původu kobaltu alespoň na prvních dvou lokalitách. Vysoké hodnoty mobilního zinku, stejně jako na lokalitě 1, by měly být monitorovány. Nízké koncentrace niklu nepředstavovaly

nebezpečí jak na této lokalitě, tak na první lokalitě; nejvyšší míra mobilních forem byla pozorována na lokalitě 3. Stejně tak jako v případě první lokality, remediace půdy zemědělského pole vylučuje aplikaci metody fytoextrakce. Mobilizace a následné vymytí představuje rovněž riziko z důvodu možného příjmu těchto prvků rostlinami. Potenciálně nejvhodnější metodou je proto imobilizace těchto kovů a také omezení používání průmyslových pesticidů a hnojiv (Bolan et al. 2014).

Jednoznačně nejvyšší hodnoty (polo)kovů byly obecně naměřeny na lokalitě 3. Velmi vysoké hodnoty Cr a Pb v sekvenční extrakci naznačují silnou kontaminaci antropogenní činností, a to zejména dlouhou historií metalurgického průmyslu. Ačkoliv je olovo nejméně mobilním kovem, při takto kyselé půdní reakci jeho mobilita stoupá a jeho přítomnost na této lokalitě tedy představuje významný ekologický problém a velké riziko pro živé organismy (Tlustoš et al. 2007). Z deseti měřených prvků byla pouze u mědi celková koncentrace nižší než preventivní hodnota podle vyhlášky. Vysoké koncentrace arsenu, beryllia a vanadu představují rovněž velké riziko pro organismy. Ze sekvenčních extrakcí (kovů i arsenu) je zjevné, že jsou tyto rizikové prvky často v mobilních formách. Ačkoliv kyselá půdní reakce snižuje mobilitu chromu a arsenu, přesto byly naměřeny relativně vysoké hodnoty těchto prvků v poměrně mobilní formě. Naopak nízké pH má na kovy tvořící kationty na této lokalitě mobilizační účinek. Možným způsobem remediace je vápnění půdy a následné zvýšení pH, což způsobí vysrážení mnoha kovů a jejich imobilizaci, zejména olova; ovšem to také může naopak zvýšit mobilitu arsenu, chromu a vanadu (Tlustoš et al. 2007). Jelikož není půda na této lokalitě zemědělsky využívána, potenciálně vhodnou metodou pro remediaci je také mobilizační náprava, například fytoextrakce nebo fytostabilizace (Bolan et al. 2014).

Jak je patrné ze získaných výsledků, míra antropogenní činnosti do velké míry ovlivňuje lokální znečištění životního prostředí. Jelikož se ovšem tyto (polo)kovy mohou dostávat do půd i srážkovou depozicí z ovzduší, tato aktivita potenciálně ohrožuje nejen lokality v bezprostřední vzdálenosti od zdrojů těchto kontaminantů ale i vzdálenější lokality (Tlustoš et al. 2007). Výsledky této práce poukázaly na nezbytnost studia nejen celkových koncentrací rizikových (polo)kovů, ale i na jejich mobilitu, což do značné míry ovlivňuje míru rizika pro organismy a následné remediační strategie.

## 7. Závěr

Antropogenní (zejména průmyslová) činnost, komunální a elektronické odpady, spalování fosilních paliv, a nakonec i aplikace hnojiv a pesticidů představují významné zdroje pro kontaminaci půd a tím pádem i velké riziko pro životní prostředí, což dokazují i výsledky analýz vzorků z vybraných lokalit v rámci této práce a jejich porovnání. Ačkoliv jsou některé z těchto kovů esenciální pro život organismů, jejich toxicita je zjevná ve vysokých koncentracích. Vyšší míra kontaminace i na zdánlivě čistých lokalitách napovídá o potenciálním riziku a nutnosti monitoringu znečištění půd. Součástí budoucích výzkumů by mělo být studium míry transportu těchto (polo)kovů do rostlin, což by dále poukázalo na případná rizika na daných lokalitách. Kromě rizikových prvků zkoumaných v této práci se do půdy ovšem mohou dostávat i další organické a anorganické kontaminanty, které mohou dále přidávat na toxicitě a ohrožovat zdraví lidí a ostatních organismů. Nicméně vzhledem k odolnosti (polo)kovů vůči bio-degradaci a tendenci k jejich akumulaci je problematika těchto prvků obzvláště důležitá. Ačkoliv je mnoho z těchto (polo)kovů v současné době důležitých pro neustálý technologický rozvoj lidstva, negativní dopady na přírodu a organismy s tím spojené jsou minimálně stejně významné. Jelikož se tyto (polo)kovy nedají zničit ale pouze přemístit, a vzhledem ke zvyšující se tendenci používat tyto prvky pro naši potřebu, by měl být zájem o tuto problematiku, monitoring a vhodné metody remediace půd nevyhnutnou součástí naší budoucnosti.



## 8. Seznam použitých zdrojů

### Odborné publikace

- Appenroth, K.-J., 2010: Definition of “Heavy Metals” and Their Role in Biological Systems. *Acta Physiol Plant*, 32, 615-619.
- Armiento, G., Bellatreccia, F., Cremisini, C., Ventura, G. D., Nardi, E., Pacifico, R., 2012: Beryllium natural background concentration and mobility: a reappraisal examining the case of high Be-bearing pyroclastic rocks. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(1), 559-572.
- Avramidis, P., Nikolaou, K., Bekiari, V., 2015: Total Organic Carbon and Total Nitrogen in Sediments and Soils: A Comparison of the Wet Oxidation – Titration Method with the Combustion-Infrared Method. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 4, 425-430.
- Barceloux, D. G., 1999: Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 201-216.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajana, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K., 2014: Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266, 141-166.
- Brevik, E. C., Cerdà, A., Mataix-Solera, J., Pereg, L., Quinton, N. J., Six, J., Van Oost, K., 2015: The interdisciplinary nature of SOIL. *SOIL*, 1(1), 117-129.
- Brevik, E. C., Slaughter, L., Singh, B. R., Steffan, J. J., Collier, D., Barnhart, P., Pereira, P., 2020: Soil and Human Health: Current Status and Future Needs. *Air, soil and water research*, 13(1), 1-23.
- Carter, M. R. & Gregorich, E. G., 2007: *Soil Sampling and Methods of Analysis*. CRC Press, Boca Raton.
- Chen, L., Liu, J., Hu, W., Gao, J., Yang, J., 2021: Vanadium in soil-plant system: Source, fate, toxicity, and bioremediation. *Journal of Hazardous Materials*, 405(124200), 2-10.
- Corwin, D. L., 2003: Soil salinity measurement. V B. A. Stewart, & T. A. Howell, *Encyclopedia of Water Science*. CRC Press, New York.

- Cotton, F. A., & Wilkinson, G., 1980: *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T., 2007: Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments—Analytical and thermodynamic approaches. *Analytica Chimica Acta*, 602, 131-140.
- Fajana, H. O., Jegede, O. O., James, K., Hogan, N. S., Siciliano, S. D., 2020: Uptake, toxicity, and maternal transfer of cadmium in the oribatid soil mite, *Oppia nitens*: Implication in the risk assessment of cadmium to soil invertebrates. *Environmental Pollution*, 259(113912), 1-9.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002: Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857.
- French, R. J., & Jones, P. J., 1992: Role of Vanadium in Nutrition: Metabolism, Essentiality and Dietary Considerations. *Life Sciences*, 52, 339-346.
- Hornburg, V., & Brümmer, G. W., 1993: Verhalten von Schwermetallen in Böden 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 156(6), 467-477.
- Kafka, Z., & Punčochářová, J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chem. Listy* 96, 7(5), 611-617.
- Kim, J. H., Gibb, H. J., Howe, P. D., 2006: *Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds*. World Health Organisation, Stuttgart.
- Król, A., Mizerna, K., Božym, M., 2020: An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. *Journal of Hazardous Materials*, 384(121502), 2-9.
- Li, H.-F., Gray, C., Mico, C., Zhao, F.-J., McGrath, S. P., 2009: Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils. *Chemosphere*, 75(7), 979-986.
- McGrath, D., 1996: Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of the Total Environment*, 178, 37-44.

- McLean, J. E., & Bledsoe, B. E., 1992: Behavior of Metals in Soils. *Ground Water Issue*. U.S. EPA, Washington, DC.
- Mehes-Smith, M. N., Narendrula, R., Cholewa, E., 2013: Mobility of Heavy Metals in Plants and Soil: A Case Study from a Mining Region in Canada. *American Journal of Environmental Science*, 9(6), 483-493.
- Mossa, A.-W., Young, S. D., Crout, N. M., 2020: Zinc uptake and phyto-toxicity: Comparing intensity- and capacity-based drivers. *Science of the Total Environment*, 699(134314), 2,9.
- Mulligan, C., Yong, R., Gibbs, B., 2001: Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- Pavlu, L., 2018: *Základy pedologie a ochrany půdy*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha.
- Quevauviller, Ph., 1998: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in analytical chemistry*, 17(5), 289-298.
- 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, Ph., 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.
- Sáňka, M., & Materna, J., 2004: Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR. *PLANETA*, 12(11), 1-57.
- Shabbir, Z., Sardar, A., Shabbir, A., Abbas, G., Shamshad, S., Khalid, S., Natasha, Murtaza, G., Dumat, C., Shahid, M., 2020: Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. *Chemosphere*, 259(127436), 1-21.

- Shahzad, B., Tanveer, M., Rehman, A., Cheema, S. A., Fahad, S., Rehman, S., Sharma, A., 2018: Nickel; whether toxic or essential for plants and environment - A review. *Plant Physiology and Biochemistry*, 132, 641-651.
- Sheikh, I., 2016: Cobalt Poisoning: A Comprehensive Review of the Literature. *Journal of Medical Toxicology and Clinical Forensic Medicine*, 2(2), 1-6.
- Shekhawat, K., Chatterjee, S., Joshi, B., 2015: Chromium Toxicity and its Health Hazards. *International Journal of Advanced Research*, 3(7), 167-172.
- Schmitt, H. S., & Sticker, H., 1991: *Heavy metal compounds in the soil*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Šarapatka, B., 2014: *Pedologie a ochrana půdy*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc.
- Tanhan, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachuea, M., Chaiyarat, R., Upatham, S., 2011: Effects of Soil Amendments and EDTA on Lead Uptake by *Chromolaena Odorata*: Greenhouse and Field Trial Experiments. *International Journal of Phytoremediation*, 13, 897-911.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J., 2012: Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum*, vol 101. Springer, Basel.
- Unceta, N., Séby, F., Malherbe, J., Donard, O. F., 2010: Chromium speciation in solid matrices and regulation: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 1097-1111.
- Vandana, P., Murthy, N. N., Saxena, P. R., 2011: Assessment of heavy metal contamination in soil around hazardous waste disposal sites in Hyderabad city (India): natural and anthropogenic implications. *Journal of Environmental Research and Management*, 2(2), 27-34.
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., Panda, R. C., 2019: A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290(111197), 2-9.
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A. G., Pigna, M., 2010: Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3), 268-292.

Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D. C., 2001: Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436, 309-323.

Zaborowska, M., Kucharski, J., Wyszowska, J., 2016: Biological activity of soil contaminated with cobalt, tin, and molybdenum. *Environ Monit Assess*, 188(398), 1-10.

Zambelli, B., Uversky, V. N., Ciurli, S., 2016: Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1864(12), 1714-1731.

### **Internetové zdroje**

OSHA, ©2021: Safety and Health Topics/ Beryllium (online) [cit.2021.02.13], dostupné z <https://www.osha.gov/beryllium>.

OSHA, ©2021: Safety and Health Topics/ Chromium (online) [cit.2021.02.13], dostupné z <https://www.osha.gov/chromium>.

PUBCHEM, ©2021: PubChem Element Summary for AtomicNumber 82, Lead (online) [cit.2021.02.09], dostupné z <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Lead>.

PUBCHEM, ©2021: PubChem Element Summary for AtomicNumber 28, Nickel (online) [cit.2021.02.09], dostupné z <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Nickel>.

PUBCHEM, ©2021: PubChem Element Summary for AtomicNumber 23, Vanadium (online) [cit.2021.02.10], dostupné z <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Vanadium>.

Tlustoš, P., Száková, J., Šichorová, K., Pavlíková, D., Balík, J., 2007: Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR (online) [cit.2021.02.07], dostupné z [http://www.phytosanitary.org/projekty/2007/VVF\\_08\\_2007.pdf](http://www.phytosanitary.org/projekty/2007/VVF_08_2007.pdf).

## **Legislativní zdroje**

Vyhláška 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.

## **Ostatní zdroje**

ČSN EN 13656 (83 8014): Charakterizace odpadů - Mikrovlnný rozklad směsí kyselin fluorovodíkové (HF), dusičné (HNO<sub>3</sub>) a chlorovodíkové (HCl) k následnému stanovení prvků. Český normalizační institut, Praha, 2003, 28 s.

ISO 10390:2005: Soil Quality – Determination of pH. ISO, Ženeva, 2005, 7 s.

U.S. EPA, 2007: Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils. U.S. EPA, Washington, DC, 30 s.

## 9. Přílohy

Příloha 1: Hodnoty celkových koncentrací (polo)kovů ze pseudo-totálního rozkladu v mg.kg<sup>-1</sup>. Červeně zvýrazněné hodnoty překračují preventivní hodnoty podle vyhlášky 153/2016 Sb.

	Pseudototální rozklad [mg.kg <sup>-1</sup> ]		
	1	2	3
<b>As</b>	2,16 ± 1,91	21,73 ± 3,81	118,29 ± 36,41
<b>Be</b>	0,12 ± 0,21	0,89 ± 0,43	4,84 ± 0,63
<b>Cd</b>	0,68 ± 0,03	0,90 ± 0,10	1,59 ± 0,24
<b>Co</b>	36,06 ± 0,77	63,18 ± 4,59	119,18 ± 16,5
<b>Cr</b>	34,08 ± 1,92	190,05 ± 1,31	1263,14 ± 30,91
<b>Cu</b>	20,23 ± 9,75	23,12 ± 6,08	59,08 ± 2,86
<b>Ni</b>	21,46 ± 2,39	37,39 ± 1,92	73,26 ± 7,55
<b>Pb</b>	28,72 ± 2,88	44,75 ± 2,60	3542,41 ± 696,09
<b>V</b>	23,87 ± 4,09	60,62 ± 5,15	167,48 ± 34,70
<b>Zn</b>	147,28 ± 10,67	159,12 ± 11,19	148,72 ± 10,85

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Mobilita kovů v půdě v závislosti na pH (Šarapatka 2014).....	30
Obrázek 2: Hodnoty koncentrací prvků v $\text{mg.kg}^{-1}$ pseudototálního rozkladu se směrodatnými odchylkami. Horní graf je ve větším měřítku pro vizualizaci odlehlých hodnot, dolní graf má detailnější stupnici pro lepší zobrazení menších hodnot. Červená čára představuje preventivní hodnoty daného (polo)kovu podle vyhlášky 153/2016 Sb. ....	48
Obrázek 3: Extrahovaný obsah kovů uváděn v $\text{mg.kg}^{-1}$ v jednotlivých krocích sekvenční extrakce kovů (arsen není uváděn v grafu, jelikož se jedná o polokov). Hodnoty přesahující stupnici jsou vypsané číselně.....	49
Obrázek 4: Hodnoty (polo)kovů z jednoduché extrakce $\text{H}_2\text{O}$ vyjádřeny v $\text{mg.kg}^{-1}$ . (hodnoty Be jsou zvýrazněné v menším měřítku, u As a Cd byly naměřeny nulové koncentrace). ....	50
Obrázek 5: Hodnoty (polo)kovů z jednoduché extrakce $\text{CaCl}_2$ vyjádřeny v $\text{mg.kg}^{-1}$ . (u As, Be a V byly naměřeny nulové koncentrace). ....	51

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Dělení půd podle hodnot aktivní ( $\text{pH}/\text{H}_2\text{O}$ ) a výměnné reakce ( $\text{pH}/\text{KCl}$ ) (Šarapatka 2014). ....	9
Tabulka 2: Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou ( $\text{mg.kg}^{-1}$ sušiny) (Vyhláška 153/2016 Sb.)...	14
Tabulka 3: Indikační hodnoty rizikových prvků, při jejichž překročení může být ohroženo zdraví lidí a zvířat ( $\text{mg.kg}^{-1}$ sušiny) (Vyhláška 153/2016 Sb.). ....	15
Tabulka 4: Míra mobility vybraných (polo)kovů v závislosti na pH (Schmitt & Sticker 1991). ....	31
Tabulka 5: Vztah mezi mobilitou kovů v každé frakci extrakce a silou použitých extraktantů (Filgueiras et al. 2002).....	33
Tabulka 6: Změřené hodnoty obou typů pH, EC a CEC půd. ....	46
Tabulka 7: Obsah aniontů v půdách vyjádřený v $\text{mg.kg}^{-1}$ .....	47



Tabulka 8: Hodnoty celkového uhlíku (TC), celkového organického uhlíku (TOC) uhlíku a celkového dusíku (TN) vyjádřené v  $\text{mg.kg}^{-1}$ .....47

Tabulka 9: Obsah arsenu ve dvou krocích sekvenční extrakce polokovů v  $\text{mg.kg}^{-1}$ . .....49