

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ZHODNOCENÍ VLIVU APLIKACE VYTĚŽENÝCH SEDIMENTŮ Z
VODNÍHO DÍLA LUHAČOVICE NA OBSAH RIZIKOVÝCH PRVKŮ V
ORNÉ PŮDĚ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PAVLA KRATĚNOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL
PROTECTION

ZHODNOCENÍ VLIVU APLIKACE VYTĚŽENÝCH SEDIMENTŮ Z VODNÍHO DÍLA LUHAČOVICE NA OBSAH RIZIKOVÝCH PRVKŮ V ORNÉ PŮDĚ

ASSESSMENT THE IMPACT OF THE APPLICATION OF EXCAVATED SEDIMENT FROM THE DAM
LUHAČOVICE ON THE CONTENT OF RISK ELEMENTS IN ARAVLE SOIL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Bc. PAVLA KRATĚNOVÁ

Ing. VERONIKA ŘEZÁČOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0762/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Pavla Kratěnová	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.	
Konzultanti:	Mgr. Tomáš Ondrůšek	

Název diplomové práce:

Zhodnocení vlivu aplikace vytěžených sedimentů z vodního díla Luhačovice na obsah rizikových prvků v orné půdě

Zadání diplomové práce:

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na zhodnocení přítomnosti rizikových prvků v půdě, popište jejich neblahé působení a možnosti jejich analytického stanovení.
2. Na základě literární rešerše vyberte vhodné analyty pro daný úkol.
3. Navrhněte a optimalizujte analytickou metodu pro řešení zadaného úkolu s přihlédnutím k vybavení laboratoři ÚCHTOŽP.
4. Analyzujte sérii reálných vzorků; jejich odběr necht' je optimalizován s cílem posouzení vlivu aplikovaných sedimentů na obsah vybraných rizikových prvků v orné půdě.
5. Získané výsledky přehledně zpracujte tabelární a grafickou formou a náležitým způsobem diskutujte.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Pavla Kratěnová
Student(ka)

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zaměřuje na problematiku spojenou s aplikací vytěžených sedimentů na ornou půdu a jejími dopady na kvalitu této půdy na základě konkrétního případu uložení sedimentu z vodního díla Luhačovice na přilehlé zemědělské plochy.

Teoretická část této práce je zaměřena na charakteristiku a funkce půdy a sedimentů, rizikové prvky v nich obsažené, metody odběru vzorků, možnosti stanovení jednotlivých rizikových prvků a popis situace vzniklé nutností uložení sedimentů získaných při čištění Luhačovické přehrady.

V experimentální části jsou popsány operace odběru vzorků, jejich úpravy a stanovení obsahu vybraných rizikových prvků (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb) metodami atomové absorpční spektrometrie. Součástí práce je zhodnocení získaných výsledků a ověření správnosti rozhodnutí o uložení sedimentů na dotčené půdní bloky.

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on an issue concerning an excavated sediment application on an arable soil and its impact on the soil quality based on a particular case of a deposition of the sediment from the dam Luhačovice on an adjacent agricultural area.

The theoretical part of this thesis is focused on a soil and sediment characteristics and functions, contained risk elements, sampling methods, determination possibilities of particular risk elements and a description of conditions which emerged from a need for the deposition of sediment obtained during scavenging of the dam Luhačovice.

In the experimental part was described the process of sampling, samples processing and determining of concentration values for chosen risk elements (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb) using flame or electrothermal atomic absorption spectrometry methods. This part also contains an evaluation of obtained results and a validation of an approval for the sediment deposition.

KLÍČOVÁ SLOVA

Rizikové prvky, půda, sedimenty, AMA, F AAS, ET AAS

KEYWORDS

Risk elements, soil, sediments, AMA, F AAS, ET AAS

KRATĚNOVÁ, P. *Zhodnocení vlivu aplikace vytěžených sedimentů z vodního díla Luhačovice na obsah rizikových prvků v orné půdě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Veronice Řezáčové, Ph.D. za cenné rady, podporu a ochotu v celém průběhu této práce. Dále děkuji Ing. Tomáši Ondrůškovi za upozornění na toto téma a konzultace k odběrům vzorků. Mé poděkování patří také Ing. Martinu Hurtovi z Městského úřadu Luhačovice za ochotu při poskytování informací k řešenému případu. V neposlední řadě pak děkuji Bc. Petru Švihlíkovi za pomoc při odběrech vzorků a veškerou podporu.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. Půda a její funkce	8
2.1.1. Vznik a degradace půdy	8
2.1.2. Funkce půdy	10
2.2. Sedimenty	12
2.3. Rizikové prvky v půdě a sedimentech.....	13
2.3.1. Kovy.....	14
2.3.2. Výskyt kovů v půdách a sedimentech.....	15
2.3.3. Vybrané kovy, jejich vlastnosti a zdroje.....	16
2.4. Stanovení rizikových prvků v půdě.....	20
2.4.1. Odběr vzorků půd a sedimentů	20
2.4.2. Úprava vzorku.....	21
2.4.3. Zpracování vzorku	21
2.4.4. Metody stanovení	24
2.5. Aplikace vytěžených sedimentů na ornou půdu.....	29
2.5.1. Obecný postup a legislativa	29
2.5.2. Uložení sedimentů z vodního díla Luhačovice a jeho důsledky	30
3. PRAKTICKÁ ČÁST	33
3.1. Použité chemikálie	33
3.2. Použité přístroje a zařízení	33
3.3. Odběr vzorků.....	34
3.3.1. Příprava	34
3.3.2. Lokalita odběru	34
3.3.3. Postup odběru.....	35
3.3.4. Uložení vzorku.....	36
3.4. Zpracování vzorků.....	37
3.4.1. Příprava	37
3.4.2. Stanovení půdní sušiny	37
3.4.3. Extrakce	37
3.5. Stanovení rtuti metodou AMA.....	38

3.5.1.	Instrumentace	38
3.5.2.	Postup měření.....	39
3.6.	Stanovení mědi, niklu a olova metodou F AAS.....	39
3.6.1.	Instrumentace	39
3.6.2.	Postup měření.....	40
3.7.	Stanovení kadmia metodou ET AAS	42
3.7.1.	Instrumentace	42
3.7.2.	Postup měření.....	42
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
4.1.	Stanovení sušiny.....	44
4.2.	Stanovení obsahu rtuti	44
4.3.	Výsledky stanovení obsahu mědi, niklu a olova	45
4.4.	Výsledky stanovení kadmia	47
5.	ZÁVĚR.....	48
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	50
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	53
8.	SEZNAMY OBRÁZKŮ A TABULEK.....	53
8.1.	Seznam obrázků:	53
8.2.	Seznam tabulek:	54
9.	SEZNAM PŘÍLOH	54

1. ÚVOD

Půda je jednou ze základních složek národního bohatství každého lidského společenství. Její funkce jsou jedinečné a nezastupitelné pro životy lidí i všech ostatních organismů na Zemi, jakož i pro správné fungování terestrických i vodních ekosystémů. Půda jako životní prostředí lidí odráží vliv řady negativních faktorů. Funkce půdy je narušována především v důsledku antropogenní činnosti. Tyto zdroje znečištění v kombinaci se zdroji přírodními překračují přírodní autoregulační funkci půdy, což vede k jejímu znehodnocování.

V teoretické části této práce jsou popsány základní charakteristiky půd a sedimentů a rizikové prvky, které narušují jejich funkce a ohrožují tak naše životní prostředí. Pro efektivní možnost sledování obsahu těchto prvků v nehomogenním půdním prostředí je třeba používat standardizované metody odběru a zpracování vzorků a analytické metody volené a optimalizované s ohledem na konkrétní prvky, jejichž přítomnost lze v analyzované půdě předpokládat. Po seznámení s těmito metodami jsou následně uvedena fakta ke konkrétnímu případu možného snížení kvality půd antropogenní činností.

Jako názorný příklad vlivu lidské činnosti na kvalitu půdy byl vybrán případ uložení sedimentů vytěžených z Luhačovické přehrady na ornou půdu v jejím okolí. Přestože tento postup je dlouhodobě používaný, upravený nařizením státních orgánů a podléhá schválení příslušného orgánu místní samosprávy, došlo po počátečním udělení povolení a uložení sedimentů k odvolání vlastníků půdy a sporu, který vyžaduje určení míry vlivu složení sedimentů na kvalitu zemědělské půdy.

Praktická část je věnována popisu odběru vzorků daného národní normou a následnému zpracování těchto vzorků, které je voleno s ohledem na stanovení některých z prvků, jejichž výskyt je sledován při stanovení kvality půd. Dále je uveden postup a výsledky stanovení zvolených prvků s ohledem na příslušnou legislativu stanovující povolené limity výskytu rizikových prvků v příslušných půdách a jejich zpracování.

V závěru jsou výsledky a zjištění získané v průběhu této práce shrnuty a je vyhodnoceno, zda je možné jednoznačně rozhodnout o existenci vlivu užitého sedimentu na výskyt rizikových prvků v půdě a jejím následném snížení kvality.

Stále probíhající spor v Luhačovicích není posuzován z hlediska možné majtkové újmy způsobené vlastníků půdy, nižších výnosů a následných finančních ztrát jejich nájemců a nepředpokládaného navýšení nákladů společnosti zodpovědné za provedení vyčištění přehrady, ale zejména z hlediska nutnosti ochrany zemědělského půdního fondu, kterou má na starosti příslušný městský úřad. Práce nemá za cíl dokázání procesní správnosti nebo chyb v průběhu celého případu, ale klade si za cíl posoudit možnost poškození dotčené půdy aplikací sedimentů získaných ze dna vodního díla.

2. TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část se skládá z popisů jednotlivých složek životního prostředí a rizikových prvků, které jsou předmětem zájmu praktické části. Dále obsahuje platné normy a postupy pro správné provedení odběrů a zpracování vzorků a nejčastější způsoby stanovení vybraných rizikových prvků. V poslední kapitole této části jsou uvedeny podrobnosti konkrétního případu uložení sedimentů z Luhačovické přehrady na zemědělskou půdu v jejím okolí.

2.1. Půda a její funkce

Půda je nejsvrchnější částí zemské kůry. Je tvořena směsí minerálních součástí, odumřelé organické hmoty a živých organismů. Je vertikálně členěná, propojená se svým podložím a vzniká ze zvětralin nebo neupevněných minerálních a organických sedimentů. (1)

2.1.1. Vznik a degradace půdy

Půda vznikla z povrchových zvětralin za spoluúčinkování klimatu, organismů a jiných půdotvorných činitelů. Můžeme tedy říci, že jde o směs produktů zvětrávání, organických látek, zbytků původních hornin a vody. Její složení závisí na prostředí, v němž vznikla. Na složení půdy se podílejí neživé a živé složky, typicky 95 % anorganických a 5 % organických látek. Mezi neživé složky patří jíla, hlína, úlomky hornin (minerální složka), voda, vzduch, odumřelé zbytky organismů, které se rozkládají a tvoří humus. Mezi živé složky patří kořeny rostlin, mikroorganismy, drobní živočichové. Pro soubor všech živých organismů v půdě používáme souhrnný název edafon. (2)

Minerální podíl tvořený nejrůznějšími anorganickými sloučeninami představuje průměrně 45 % všech složek půd. Tento podíl obsahuje větší i menší částice od úlomků hornin až po koloidní částice v různém zastoupení. Určité zastoupení různých velikostí částic definuje texturu půdy. Částice jsou dále uspořádány různými způsoby, vyskytují se izolovaně nebo tvoří agregáty různých tvarů, čímž vzniká struktura půdy. (3) Volné prostory mezi tuhými částicemi určují pórovitost půdy. Póry jsou vyplněny půdními roztoky a půdním vzduchem. Pórovitost do hloubky ubývá. Půdní struktura je vzájemné seskupení půdních částic. Pokud drobná zrna vyplňují mezery mezi většími zrny co nejdokonaleji, jedná se o strukturu prašnou neboli slitou. Jestliže se půdní částice spojují ve shluky, mezi nimiž zůstávají větší prostory, jedná se o strukturu drobovitou. (2)

Půdní voda tvoří 20 – 30 % obsahu půd. Tato kapalná fáze půdy je vlastně půdní roztok, jak označujeme vodný roztok minerálních a organických látek, který zásobuje rostliny vodou a živinami. Důležitou vlastností je mimo celkového obsahu vody v půdě zejména její pH, které má značný vliv na kvalitu života rostlin nebo dostupnost některých živin nebo polutantů. Stejný podíl má také půdní vzduch. Plynná fáze vyplňuje půdní póry, které nejsou zaplněny vodou. Důležitými ukazateli kvality půdy jsou nejen obsah půdního vzduchu, ale i jeho složení, které je odlišné od složení nadzemního atmosférického vzduchu. Půdní vzduch má často 100% relativní vlhkost, obsahuje více CO₂, méně O₂ a často obsahuje i metan, oxidy dusíku a síry. (3)

Barva půdy závisí na obsahu některých barevných půdních složek, např. jílu, vápence, solí železa a manganu, humusu (soubor organických látek rozkládajících se z těl živočichů a rostlin; neživá organická složka půdy). (2) Podle těchto ukazatelů jsou rozlišovány jednotlivé taxonomické kategorie půd, které nám přesně umožňují třídit jednotlivé typy půd podle vlastností. Toto třídění v ČR zahrnuje 15 referenčních tříd půd podle hlavních rysů vývoje.

Dále je možno půdy rozdělovat na půdní typy. Toto třídění, které rozděluje jednotlivé typy půd podle skladby diagnostických horizontů je známější. V ČR se vyskytuje 28 půdních typů, ze kterých je možné snadno vyčíst údaje o úrodnosti a výskytu daného typu půdy. Nejčastěji se v ČR vyskytují černozem, hnědozem, podzoly a glejové půdy. (4)

Půda jako přírodní útvar se vyvíjí v přírodě nezávisle na lidském vlivu, pod účinkem půdotvorných přírodních činitelů. Hlavní činitelé, kteří při vzniku půd působí, jsou podnebí (teploty a srážky), georeliéf (matečná hornina, sklon svahů a nadmořská výška), voda (podzemní i podpovrchová), mikroorganismy, rostlinstvo, živočichové, zvětrávání. K těmto činitelům patří také zásahy člověka. (2) Složení matečné horniny má největší podíl na charakteru vzniklé půdy. Na jílovitých horninách vznikají jílovité půdy, na zrnitých horninách (píscích, žulách a rulách) půdy hlinité a písčité a na štěrcích a slepencích půdy kamenité. Matečná hornina určuje také chemické složení budoucí půdy. Má na svědomí například nadprůměrnou koncentraci některých rizikových prvků v půdách na určitých lokalitách v důsledku jejich přítomnosti v matečné hornině nebo přirozeně vysokou aciditu některých půd. Půdy s těmito charakteristikami mohou následně vytvářet lokality s vyšší citlivostí vůči antropogenním vlivům znečištění. Na rychlost vzniku půdy má vliv především teplota (půda vzniká rychleji v teplejších oblastech) a také intenzita činnosti půdních organismů. Tyto organismy mají navíc nezastupitelnou roli při vytváření nejurodnější složky půdy, humusu, rozkladnými procesy organické hmoty. Posledním činitelem při procesu vzniku půdy je činnost člověka. Přestože proces vzniku půdy i bez zásahů člověka, může člověk v některých případech pozitivně ovlivnit charakter půdotvorného procesu například vhodně zvoleným způsobem obdělávání půdy nebo zvyšováním úrodnosti hnojením.

Činnost člověka je zároveň, bohužel, také společným jmenovatelem hlavních důvodů degradace půdy. Pojmeme degradace půdy označujeme stav, kdy půda neplní některou ze svých základních funkcí. (5) Člověk může svou činností přímo zapříčinit zhoršení stavu půdy. Například nevhodná zemědělská činnost je příkladem fyzikální degradace. Polutanty z výroby (průmysl, doprava) nebo polutanty z lidských sídel (komunální odpady, odpadní vody) pak představují klasické příklady degradace chemické. Člověk svou činností dále často významně podporuje přírodní procesy degradace půd. Vodní a větrná eroze půdy jsou přirozenými procesy narušování a odnosu vrchních vrstev půdy vystavené působení klimatu. Zásahy člověka jako kácení lesů, narušování přirozené struktury krajiny nebo vodních ploch pak vystavují nejcitlivější části půdy zvýšenému působení těchto způsobů degradace. Kombinace těchto faktorů činí z vodní a větrné eroze nejzávažnější globální způsob degradace půd. (3) Proti erozi je třeba půdu chránit nejen omezením lidské činnosti, která k ní přispívá, ale i aktivním bojem s jejími přirozenými příčinami. Hlavním prostředkem v této činnosti je zpevňování nebo zaštiťování ohrožené půdy výsadbou vegetace vhodné struktury nebo stavba podpůrných staveb. Dalším procesem, který významně přispívá k degradaci půdy je dezertifikace, tedy rozšiřování plochy pouští. To se děje pohybem písku ze stávajících pouští vlivem větru, úbytku vegetace nebo nadměrným úbytkem vody. Půda postižená dezertifikací není schopná poskytnout podklad pro růst rostlin nebo život živočichů. S dezertifikací je spojen i další významný negativní jev, salinizace. Při ní dochází ke zvýšení obsahu soli v postižené půdě a prohloubení důsledku dezertifikace. Závažnost všech uvedených procesů je tak vysoká, že byly dle Konference OSN ve Stockholmu v roce 1972 uvedeny na seznam hlavních globálních ekologických problémů. (6)

2.1.2. Funkce půdy

Půda je nositelem několika základních funkcí nutných pro udržení života a rovnováhy v životním prostředí. Je proto považována za národní bohatství a její ochrana vyžaduje zvýšenou pozornost. Základní funkce půdy můžeme rozdělit na ekologické (obecnější) a bezprostředně spjaté s člověkem. (7)

První z ekologických funkcí je vytváření biomasy. Tato úrodná složka půdy je nezbytná pro produkci potravin, krmiv a dalších surovin důležitých pro přežití organismů. Půda se touto funkcí významně podílí na tvorbě potravních řetězců a při jakémkoliv jejím narušení můžeme pozorovat drobné i fatální změny v těchto řetězcích. Mimo potravu zajišťuje půda distribuci a ukládání vody v prostředí, přeměnu látek a filtrační funkci. Půda má významnou pufrací funkci, protože díky předchozím vlastnostem a velkému objemu dojde k efektivnímu rozložení dopadu působení negativních vlivů a polutantů. Půda je také životním prostředím některých organismů, ať už se jedná o organismy žijící přímo v půdě nebo na jejím povrchu, a je zároveň rozhraním mezi litosférou a atmosférou.

Jako typický příklad funkce bezprostředně spjaté s člověkem můžeme uvést například funkci půdy jako fyzického média, tedy povrchu, na němž lidé staví sídla, komunikace a veškeré další stavby. Na jejich stavbu pak člověk využívá výsledků další funkce půdy jako zdroje surovin. Půda poskytuje nejen písek, vodu a minerály, ale také živiny a teplo důležité pro udržení fungování lidského společenství. Významnou funkcí je funkce kulturní. Poskytuje prostředí pro uchování a postupné odhalování množství podkladů v podobě historických nálezů a slouží tak jako zdroj informací.

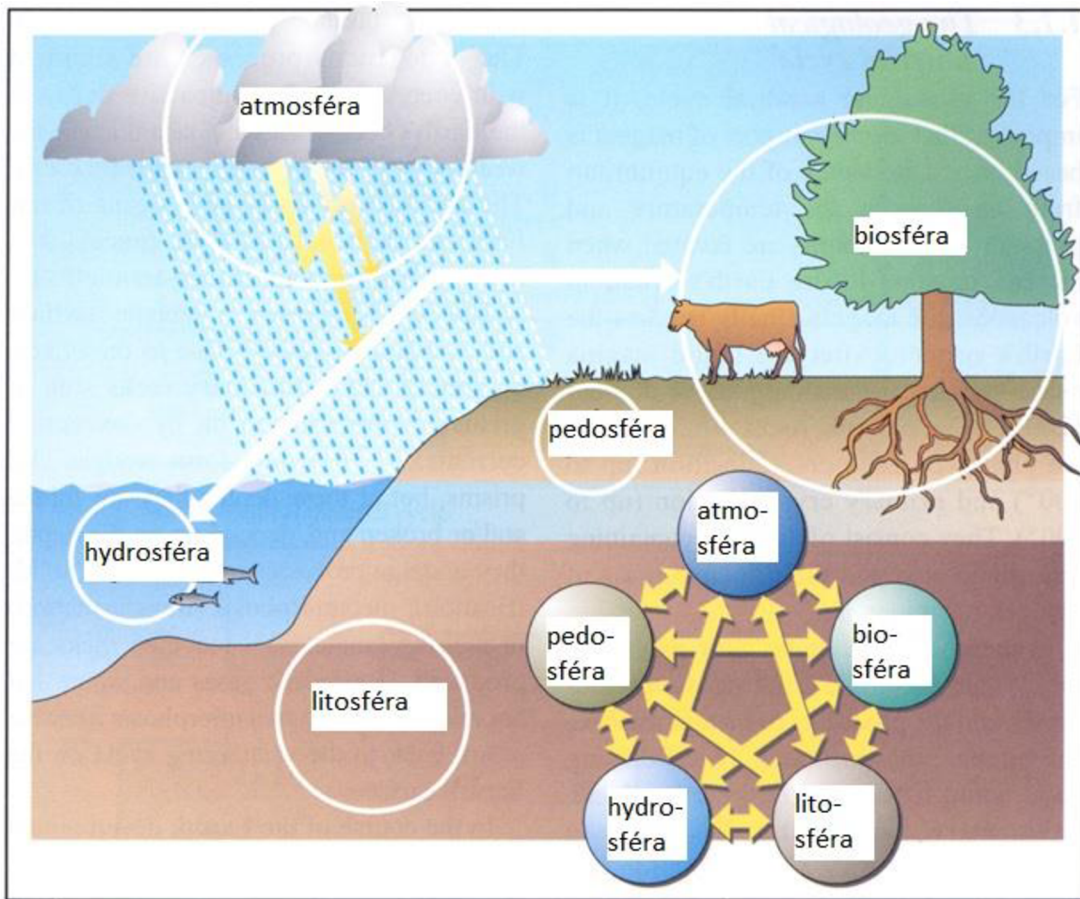
Na základě těchto funkcí je půdě připisováno několik základních atributů. Jako atributy jsou označovány charakteristiky, které na rozdíl od vlastností nelze snadno a jednoznačně měřit a kvantifikovat. Mezi nejznámější atributy řadíme úrodnost, produktivitu, resilienci, biodiverzitu, kvalitu a zdraví půdy. (3) Úrodnost půdy je schopnost půdy uspokojovat požadavky rostlin na vodu a živiny v optimálním množství, soustavně a po celou dobu jejich růstu a vývoje. (8) Jedná se tedy o vlastnost spojenou s rostlinami.

Resilience je definována jako schopnost obnovit vlastnosti po nějaké změně. (9) U resilience je vždy důležitým parametrem to, na jakou změnu půda reaguje. Půda totiž nemá obecnou resilienci, ale reaguje různě na různé podmínky. Resilience v sobě zahrnuje také pufrací kapacitu, tedy odolnost vůči určitým fyzikálním, chemickým a biologickým vlivům, a obnovitelnost, tedy schopnost sebnavrácení k původnímu stavu po odeznění určitého vlivu. (10) Biodiverzitu popisujeme jako bohatost života vyjádřenou rozmanitostí organismů a biochemických procesů v daném prostředí. (9)

Obtížná je definice kvality půdy. Někteří autoři ji ztotožňují s pojmem zdraví půdy, jiní tyto atributy rozlišují. Termín „kvalita půdy“ je možné doporučit pro případy, kdy se jedná o určité, specifické využití půdy, o kvalitu půdy vyžadovanou pro jistý účel. Například pro pěstování pšenice (tj. pro zajištění určitých výnosů za určitých podmínek) je třeba, aby půda měla určitou „kvalitu“; kvalita půdy potřebná pro úspěšné pěstování třeba chmele může být jiná a kvalita půdy pro založení rekreačního trávníku zase úplně jiná. Atribut „kvalita půdy“ má v tomto pojetí blízko k atributům „úrodnost půdy“ a „produktivita půdy“. (3)

Z výše uvedeného výčtu funkcí půdy je patrné, že se jedná o jednu ze základních nezbytných složek životního prostředí. Obrázek 1 dále názorně ukazuje propojenost půdy

a všech ostatních složek prostředí. Jakékoliv narušení přirozené funkce půdy se tedy nezbytně projeví i v ostatních složkách a může mít rozsáhlé následky. Jelikož je půda dlouhodobě vystavena negativním vlivům působení lidské činnosti a různých polutantů, je narušení jejich funkcí bohužel snadné a nápravná opatření naopak vyžadují vynaložení značných finančních i personálních prostředků. Proto je nezbytné půdu chránit soustavou preventivních opatření, snažit se o nápravu starých zátěží a dbát na to, aby byla půda co nejlépe zachována i pro další generace.



Obrázek 1: Složky prostředí a jejich vztahy (převzato z (11))

2.2. Sedimenty

Sediment je nezbytnou, integrální a dynamickou součástí vodních toků. V přírodních a hospodářských povodích je sediment tvořen zvětráváním a erozí minerálů, organické hmoty a půd v oblastech horních toků, erozí říčních břehů a dalšími zdroji ve vodním toku. Během zpomalování rychlosti toku povrchových vod v rovinných oblastech dochází k usazování přenašeného sedimentu na dně říčních koryt a nádrží sedimentací. (12) Pojmem sedimentace označujeme ukládání pevných částic na dně říčních toků a nádrží v důsledku působení gravitačního pole Země.

K tomuto jevu dochází v rovinných a nížinných oblastech kvůli snížení rychlosti toku. Pevné částice již nejsou tokem dostatečně strhávány a usazují se na různých místech vodního toku. Místa, na kterých dochází k hromadění usazenin, jsou charakteristická pro daný typ vodní plochy. K ukládání sedimentu může docházet typicky například v zákrutách vodních toků (meandry), na místech odtoků z nádrží nebo v místě vlévání vodních toků do moří. Přirozeným ukládáním usazenin dochází nejen ke změně v charakteru vodních toků a rezervoárů, ale celé krajiny jako celku.

Sediment tvoří množství habitatů, které jsou obývány mnoha druhy vodních organismů. Mikrobiální procesy působí na regeneraci živin a důležitou funkčnost potravních řetězců v celém vodním útvaru. Dynamika a gradient sedimentů (mokrý – suchý a sladkovodní – slaná fáze) tvoří příznivé podmínky pro velkou biodiverzitu od pramenů řeky až po pobřežní zónu. Zdravé říční prostředí potřebuje sediment jako zdroj života. Sedimenty jsou také zdrojem pro uspokojení lidských potřeb. Po tisíciletí byly sedimenty v říčním systému lidstvem využívány jako úrodná zemědělská půda a jako zdroj stavebního materiálu. (12)

Sediment funguje jako možný rezervoár mnoha rizikových prvků. Již od průmyslové revoluce byly do povrchových vod vypouštěny chemikálie produkované lidmi. Mnoho z těchto chemikálií je díky svým vlastnostem zadržováno sedimentem. Proto v oblastech s vysokým výskytem sedimentace složení sedimentů poskytuje informace o historii znečištění v daném říčním toku. Přestože dochází na mnoha místech ke snížení úrovně znečištění vodních toků, je zde stále přítomno znečištění sedimentů jako upomínka na staré znečištění vody. Tyto sedimenty se také mohou stát při své erozi sekundárním zdrojem znečištění, které může být vodním tokem transportováno po proudu. (12)

Přílišné nahromadění sedimentů způsobuje ucpávání kanálů, zanášení řek a následné záplavy, pokrývání útesů a kalnost vody. Jejich nedostatek pak může mít významné následky v podobě degradace říčních profilů, ztráty mokřadů a eroze břehů a pláží. (13) Tato eroze může vést až ke zmenšování plochy pevniny, což může představovat značný problém národního významu (například Velká Británie, Dánsko, Nizozemí).

Z těchto důvodů je problematice sedimentů věnována velká pozornost i ve směrnici Evropského parlamentu a rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, která stanovuje rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky (Water Framework Directive – WFD), který zahrnuje přísná pravidla monitoringu ukládání sedimentů a obsahu rizikových prvků v nich zadržovaných. V České republice je nakládání se sedimenty ošetřeno například vyhláškou 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě. (14)

2.3. Rizikové prvky v půdě a sedimentech

Znečištění anorganickými polutanty se vyskytuje v půdě v podstatně menší míře než kontaminace organickými látkami. Nejčastější rizikové prvky v životním prostředí pocházejí z antropogenní činnosti. Tyto látky následně v půdě přetrvávají, může docházet k akumulaci nebo transformaci, a bez sanačního zásahu pak může docházet k dlouhodobému riziku poškození stavu ekosystému a negativnímu vlivu na zdraví osob. Povolené limity těchto rizikových prvků jsou v legislativě České republiky aktuálně stanoveny například ve vyhláškách MŽP č. 13/1994 Sb. o ochraně zemědělského půdního fondu a č. 382/2001 Sb. (15)

Vyhláška č. 13/1994 Sb. specifikuje jako rizikové prvky těžké kovy (především Cd, Pb, Zn, As, Ni, Cr a Hg), další anorganické látky (azbest, kyanidy, fluoridy,...) a několik skupin organických látek a stanovuje jejich přípustné limity pro jednotlivé typy půdy a způsoby kvantitativního stanovování těchto látek z půdních výluhů.

Tabulka 1: Limity pro obsah rizikových prvků v půdách dle (16)

Obsah rizikových prvků v půdách (mg.kg⁻¹) Výluh roztokem 2M HNO ₃ při poměru půdy k činidlu 1:10		
	Maximálně přípustné hodnoty	
Prvky	Lehké půdy	Ostatní půdy
As	4,5	4,5
Be	2,0	2,0
Cd	0,4	1,0
Co	10,0	25,0
Cr	40,0	40,0
Cu	30,0	50,0
Hg	-	-
Mo	5,0	5,0
Ni	15,0	25,0
Pb	50,0	70,0
V	20,0	50,0
Zn	50,0	100,0

Dle Ministerstva životního prostředí (dále jen MŽP) lze dělit zdroje kontaminace v ČR na lokální a difuzní. Lokální kontaminace je způsobena především průmyslovými aktivitami, jako jsou těžba a zpracování nerostů ukládání odpadů a havárie s únikem toxických látek. U zemědělských půd se pak jedná především o aplikace hnojiv a kalů z čistíren odpadních vod (dále jen ČOV). Mezi difuzní způsoby kontaminace řadíme atmosférickou depozici látek emitovaných průmyslem a dopravou a plošnými zemědělskými a průmyslovými praktikami. (15) Dle údajů MŽP je na území ČR evidováno 4 364 kontaminovaných lokalit, které zahrnují staré ekologické zátěže i novodobé zdroje znečištění životního prostředí. (17)

2.3.1. Kovy

Prvky, jejichž přítomnost je nezbytná pro správnou funkci lidského organismu nazýváme esenciální. Kritériem pro určení nezbytnosti je fakt, že odstranění esenciálního prvku ze stravy vede ke vzniku funkčních nebo strukturních abnormalit, které mohou být zvráceny obnovením příjmu této látky. Tyto prvky mají v určitém množství důležitou roli ve struktuře proteinů nebo svou přítomností ovlivňují aktivitu enzymů, které se účastní důležitých metabolických a biochemických procesů. Ze skupiny kovů jsou to Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo a W. Zejména důležité jsou například vápník (struktura kostí a zubů), hořčík (struktura kostí, svalový tonus), draslík (elektrolyt v krvi, udržení pH a osmotické rovnováhy), železo (základní stavební prvek hemoglobinu) nebo jód (součást thyroxinu). Jelikož hlavní funkcí těchto látek je funkce katalyzační, jsou množství těchto látek potřebná pro správnou funkci organismu poze stopová. Zvýšené koncentrace těchto prvků v potravě nebo prostředí pak mají toxické účinky.

Prvky, které na rozdíl od prvků esenciálních nemají žasně známé biologické funkce, ale jsou známy pouze jejich negativní účinky na lidský organismus označujeme jako prvky toxické. Takový prvek nemá žádnou dávku, která by vykazovala příznivé účinky. Podmínkou pro zařazení do této skupiny je tvorba rozpustných toxických sloučenin. Tyto látky často napodobují chování esenciálních prvků, čímž zasahují do normální funkce procesů a následně způsobují újmu. Z kovů označujeme za toxické Ag, Cd, Sn, Au, Hg, Tl, Pb, Al, As. Například thalné a thalné soli mají akutní neurotoxické a nefrotoxické účinky, arsenité a arseničné sloučeniny jsou notoricky známými travičskými prostředky s neuro a imunotoxickými účinky a sloučeniny chromu se vyznačují v závislosti na oxidačním stupni různými stupni toxicity, včetně karcinogenity. (18)

Nebezpečí kovů pro životní prostředí tkví v jejich základních vlastnostech, jako jsou nedegradabilita, perzistentnost a vysoký bioakumulační potenciál. Jako nedegradabilní označujeme prvky, které v prostředí mohou měnit svůj oxidační stav, ale ne svou podstatu. Perzistentní látky se vyznačují dlouhodobým setrváním v prostředí. Bioakumulační potenciál je pak schopnost látky akumulovat se v biotě a případně procházet potravními řetězci. Toxické kovy nemohou být z prostředí odstraněny, ovlivněna může být pouze ta část environmentálního množství vázaná na antropogenní aktivity. (11)

Nejvýznamnější skupinu anorganického znečištění představují tzv. těžké kovy. Jako těžké kovy se označují kovy s vysokou atomovou hmotností (> 100) nebo specifickou hmotností vyšší než $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Tuto podmínku splňuje celkem 38 kovů. Řada těchto prvků patří mezi prvky nezbytné pro lidský organismus a jejich škodlivé vlastnosti se projevují při zvýšené dávce. Další prvky z této skupiny jsou pak považovány rovnou za prvky toxické. S ohledem na vyšší rizika při vlivu na životní prostředí řadíme mezi rizikové prvky 20 kovů a 2 polokovy. Celkový počet těchto rizikových prvků je tedy 22. (3)

Hlavním způsobem průniku tohoto druhu anorganických polutantů do půdy je antropogenní činnost. Z oborů lidské činnosti jsou z tohoto hlediska nejvýznamnější těžba a zpracování rud, zemědělská činnost, spalování fosilních paliv (zejména doprava), zpracování odpadních vod a kalů, výroba a odpady kovových předmětů a elektroniky, chemický průmysl, skládky odpadů a v neposledním případě také válečné operace a vojenská cvičení, která se mimo jiné vysokou mírou podílela na vzniku starých ekologických zátěží. Z přírodních zdrojů je třeba zmínit geologickou a sopečnou činnost a lesní požáry.

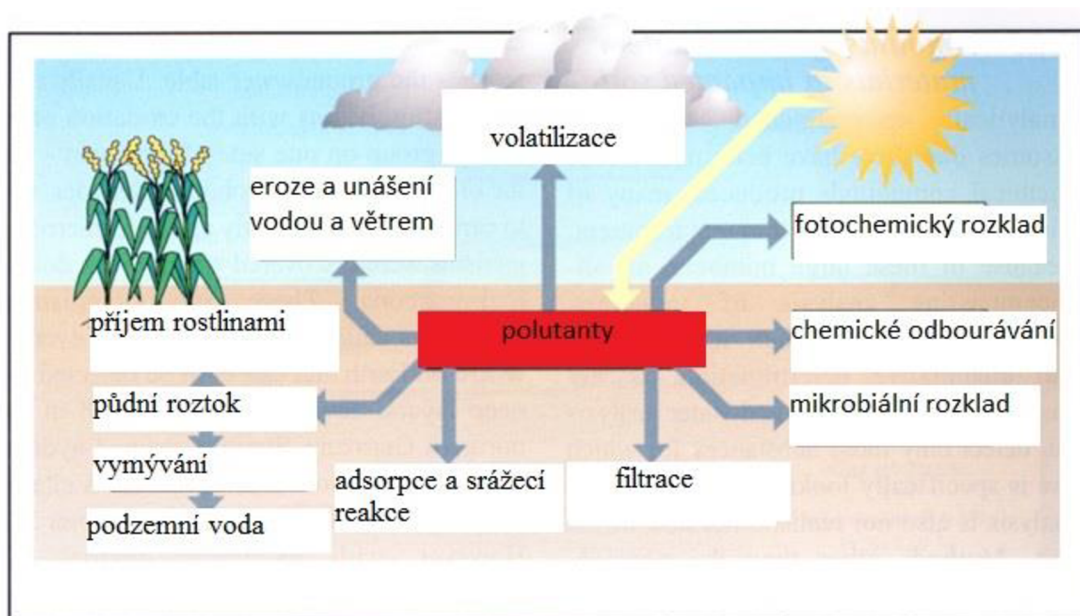
2.3.2. Výskyt kovů v půdách a sedimentech

Rizikové prvky se v prostředí vyskytují v různých formách. Základní formou je výskyt kovu jako součást matečných hornin a sekundárně vzniklých minerálů. Vlivem půdotvorných procesů se následně kovy mohou vyskytovat jako vysrážené s dalšími látkami v půdě, sorbované na výměnných místech (oxidy nebo hydroxidy kovů, jílové minerály a organická hmota, které slouží jako iontoměniče), rozpuštěné v půdním roztoku nebo zakomplexované s anorganickými či organickými ligandy. Z tohoto prostředí se následně dostávají do potravních řetězců a lze je tedy najít jako součást mikroorganismů, rostlin nebo živočichů.

Forma a prostředí výskytu následně ovlivňují velmi důležité parametry, jako jsou pohyblivost, aktivita a biodostupnost. Tyto parametry jsou klíčové pro průnik látek do potravních řetězců a předurčují míru rizika, které látka představuje pro životní prostředí. Vlastnosti prostředí, které hrají důležitou roli při posuzování pohyblivosti, aktivity a biodostupnosti, jsou pH, které má vliv na oxidační a redukční reakce látek, kationtová výměnná kapacita tuhé fáze, přítomnost dalších kovových iontů (soupeření) a typ půdy.

Na formě, v jaké se v prostředí vyskytují, ve vysoké míře závisí také toxicita kovů. Soli arsenité jsou toxičtější než soli arseničné, soli thalnaté toxičtější než thalité. Nerozpustné soli toxického kovu naopak toxické být nemusí (například hydroxid hlinitý). Dále může být toxicita ovlivněna výskytem dalších těžkých kovů, kdy může docházet buď k synergickému efektu, tedy zesilování toxického účinku jiných látek, nebo k antagonickému efektu, během kterého jedna látka ruší negativní účinky druhé látky. V prostředí může docházet také k akumulaci, čili k nárůstu koncentrace, což obvykle vede ke zvýšení toxického účinku látky. (18)

Specifickou reakcí, při níž dochází ke změně toxicity látek, je biologická přeměna na organokovové sloučeniny, čímž se toxicita kovu výrazně zvyšuje. V prostředí sedimentů dochází například k biomethylaci, vzniku dimethylrtuti a její následné bioakumulaci. Takto nahromaděná toxická dimethylrtuť může následně mít na svědomí vážené otravy obyvatelstva, jako se to stalo například v roce 1956 v japonském zálivu Minamata. (11)



Obrázek 2: Distribuce polutantů v půdě (převzato z (11))

2.3.3. Vybrané kovy, jejich vlastnosti a zdroje

Jak již bylo uvedeno v předchozích kapitolách této práce, je celkový počet rizikových prvků ve skupině tzv. těžkých kovů 22. Vzhledem k jejich relativně vysokému počtu, rozdílným vlastnostem, rozšíření a toxicitě jsou v této kapitole blíže charakterizovány prvky, které jsou z hlediska ochrany životního prostředí a zejména zemědělského půdního fondu zvláště významné nebo je lze vzhledem k charakteru lokality a původu sedimentu ve vzorcích očekávat. Na základě těchto předpokladů byly vybrány prvky kadmium (Cd), měď (Cu), rtuť (Hg), nikl (Ni) a olovo (Pb).

2.3.3.1. *Rtuť*

Jedním z těžkých kovů představujících vysoké riziko je rtuť. Ta se v půdě může vyskytovat v několika formách. Ve formě sloučenin se v zemské kůře vyskytuje přirozeně a následně se do prostředí uvolňuje při sopečných erupcích nebo ve formě vyvěřelých hornin. Z těchto hornin se může uvolňovat při zpracování rud mědi a zinku. Dále se do životního prostředí dostává mnoha antropogenními činnostmi. Elementární kovová rtuť je vzhledem k vysokému podílu Hg v uhlí a dalších palivech z některých nalezišť významným zdrojem při spalování fosilních paliv. Další formou výskytu rtuti jsou amalgámy, neboli roztoky či slitiny rtuti s kovy. Amalgámy jsou hojně používány v lékařství a průmyslové výrobě chemických látek (zejména chloru). Nejvýznamnější environmentální riziko amalgámů spočívá v jejich použití při těžbě zlata. Tento způsob těžby je vysoce neekologický a často dochází ke vzniku lokalit, které následně při nedostatečné rekultivaci vytvářejí zdroje ekologických zátěží. (19) Další formou výskytu je pak iontová rtuť. Nejběžnějším iontem je dvojmocný Hg^{2+} , který se používá například ve formě HgO v bateriích.

K otravám rtutí docházelo při těžbě, v hutnictví a při průmyslových použitích. Ve většině případů se jedná o otravy chronické, nikoliv akutní. Atmosféra nasycená kovovou rtutí totiž za normální teploty nedosahuje koncentrace dostatečné pro vznik akutní toxicity, avšak díky schopnosti rtuti významně se kumulovat v těle dochází k otravě chronické. Riziko intoxikace se významně zvyšuje s rostoucí teplotou rtuti při manipulaci. Rtuť se váže na sulfanylové skupiny a tím inhibuje nekompetitivně řadu enzymů. Působí na nervový systém, ledviny, plíce a kůži. Její rozpustné soli jsou vesměs silně toxické. Mezi nejtoxičtější patří chlorid rtuťnatý ($HgCl_2$) nebo organokovová forma – dimethylrtuť ($(CH_3)_2Hg$). (18)

Nejnámější případ otravy rtutí nastal v již zmíněném zálivu Minamata v Japonsku. Při vypouštění dimethylrtuti z průmyslové výroby do vodního toku došlo k její bioakumulaci právě v tomto zálivu. U místních obyvatel a některých zvířat (zejména koček) docházelo z neznámých příčin ke stále většímu výskytu zdravotních komplikací. Mezi příznaky patřila celková slabost, zúžení zorného pole, postižení sluchu a zraku, postupně pak ve vážných případech duševní poruchy, paralýza a smrt. Z počátku nebylo jasné, co potíže způsobuje, a podle lokálního výskytu potíží bylo usuzováno na nemoc neznámého původu, která byla pojmenována nemoc Minamata. Po čase byla ale objevena spojitost mezi chováním (příznaky narušení nervové soustavy) a úmrtími místních koček, které také konzumovaly v hojné míře ryby ze zálivu. Na základě potvrzení pozorování chování dalších zvířat, žijících se rybami, padlo podezření, že nemoc je způsobená otravou z jídla. Jelikož hlavní složkou potravy v zálivu byly právě ryby, byly podrobeny analýze s následným potvrzením otravy dimethylrtutí.

Přestože vypouštění rtuti do prostředí bylo zastaveno, docházelo k otravám obyvatelstva téměř třicet let a japonská vláda se dodnes potýká s odškodňováním obětí této události. (20)

2.3.3.2. *Kadmium*

Do skupiny nejzávažnějších kontaminantů životního prostředí patří dále kadmium. Tento těžký kov nemá v organismu žádné známé funkce a je vysoce toxický pro živočichy i rostliny. (15) Cd se v anorganických sloučeninách vyskytuje v oxidačním stupni +II. V malém množství je přirozeně přítomno v prostředí a následně se uvolňuje z hornin vyluhováním. Dále se do půdy dostává z antropogenních zdrojů, zejména z fosfátových hnojiv, spalování fosilních paliv a průmyslu. Kadmium se používá při vytváření antikoročních vrstev (zejména ochrana před mořskou vodou), výrobě niklo-kadmiových elektrod do galvanických článků, slitin (zubařské plomby), pigmentů (např. kadmiová žlutá) a také jako stabilizátor při výrobě plastů. S ohledem na toxicitu je pokovování jiných kovů kadmiem zakázáno zákony například v Japonsku a Švédsku. (11)

Kadmium je vysoce toxický kov. Způsobuje inhibici mnoha enzymů tím, že se váže na sulfanylové skupiny nebo kompeticí s biogenními prvky jako železo, zinek a měď. Zasahuje také do metabolismu sacharidů. Pro jeho toxicitu je rozhodující cesta vstupu. Nejnebezpečnější je inhalace prachu a dýmů. Otrava se projeví po uplynutí latentní periody 0,5 – 10 h. Kadmium má kumulativní účinek s kumulací v ledvinách. Akutní otrava zasahuje dýchací soustavu a vede k edému plic a zástavě dechu. U přeživších obětí zůstává dlouhodobé poškození jater, ledvin a reprodukčních orgánů. Z chronických účinků jsou nejdůležitější karcinogenita (plíce, prostata), poškození reprodukčních orgánů (neplodnost), jater, plic a kostí. (18)

Také hromadná otrava obyvatelstva kadmiem se nesmazatelně vepsala do historie toxikologie. První známky nemoci Itai-itai se začaly objevovat v japonské prefektuře Toyama kolem roku 1912. Až v roce 1955 byly však publikovány první články o záhadné nemoci, která postihovala obyvatelstvo této prefektury žijící podél řeky Jinzugawa. Nemoc neznámého původu, která se projevovala bolestí celého těla, zejména končetin, řídnutím kostí, následně obtížnou chůzí a častými zlomeninami. Při následném výzkumu se ukázalo, že první příznaky se projevují na ledvinách a více zasaženy jsou starší ženy, které jsou přirozeně více ohroženy řídnutím kostí. Spolu s podvýživou a nízkým příjmem vápníku pak tato nemoc přinášela obětem nesnesitelné bolesti. Při výzkumu byla dále zjištěna spojitost s vodou řeky Jinzugawa, která sloužila též k zavlažování rýžových polí, hlavního způsobu obživy místních obyvatel. Jako původce onemocnění byla následně identifikována chronická otrava kadmiem, které se nacházelo ve většině dostupné potravy. Jako zdroj znečištění pak byla zcela bez pochyb označena intenzivní důlní činnost ve zdejších dolech produkujících stříbro, olovo, měď a zinek. Poptávka po těchto komoditách výrazně vzrostla kvůli uspokojování válečných potřeb během 2. světové války, což se odrazilo i v míře růstu výskytu této nemoci. Jako v předchozím případě, i zde musí národní autority a vlastníci zdrojů znečištění i dnes, po skončení uvolňování polutantu do prostředí, finančně přispívat na odstraňování přetrvávajících důsledků. (21)

2.3.3.3. *Olovo*

Olovo tvoří velice známé organokovové kontaminanty, které se vyznačují vysokou toxicitou. Také jeho anorganické formy jsou významnými polutanty. Ve stopovém množství se v prostředí vyskytuje přirozeně. V půdách se vyskytuje ve formách Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} . Toxické jsou oxidy olovnatý a olovnato-olovičitý a soli olovnaté a olovičité. (18) Olovo se akumuluje

v povrchové vrstvě a jeho koncentrace se s hloubkou snižuje. Do prostředí se dostává z mnoha antropogenních zdrojů, protože je hojně využíváno při výrobě barev, ve slévárenství, zbrojním a automobilovém průmyslu. Známa je i kontaminace vody z rozvodů pitné vody, kterou máme doloženu i historickými prameny. Organická forma olova byla vydatně používána jako antidetonační příměs do automobilových benzínů, ale vzhledem k následnému znečištění prostředí olovem ze spalín se tetraethylolovo již nepoužívá. Tetraethylolovo snadno proniká kůží a benzín se proto nesmí používat na čištění skvrn. Největší využití olova je v současné době v elektrických akumulátorech, jejichž skládky a provozy na recyklaci se následně stávají významnými zdroji znečištění prostředí. Olovo nepatří mezi esenciální látky, zato jeho toxicita je významná a široce zdokumentovaná. (3)

Olovo působí na nervový systém, cévy a krev. Ukládá se v kostech jako fosforečnan olovnatý. Mezi akutní příznaky patří nauzea, slinění a boleti žaludku. Akutní otravy však nejsou již příliš časté. Chronické otravy mohou nastat při těžbě olovených rud, metalurgii, výrobě akumulátorů a glazur. Tento typ otravy se projevuje tmavým lemem na okraji dásní, popelavým zbarvením kůže, změnami na červených krvinkách, slabostí, psychickými změnami a retardací (hlavně u dětí). (18)

Historicky nejznámější případ hromadné otravy olovem byl zaznamenán v antickém Římě, kde bylo olovo hojně využíváno jako materiál pro výrobu vodovodního potrubí a příslušenství. Toto potrubí následně přivádělo nejen pitnou vodu, ale také vodu do proslulých římských lázní, takže hygieny dbalí Římané byli vystaveni účinkům olova, uvolněného do vody z tohoto potrubí, hned několika způsoby. Římané se také aktivně podíleli na zvýšení příjmu olova v potravě používáním octanu olovnatého jako sladidla. Podle historiků byla právě chronická otrava olovem a její neurologické projevy příčinou chování některých římských imperátorů a obecného úpadku Římské říše. Další příklad můžeme najít ve starověké Číně, kde se olovené glazury hojně používaly na zdobení keramických předmětů, včetně předmětů denní potřeby pro skladování a podávání potravin. Kontaminované potraviny následně způsobovaly otravu obyvatel. Poslední výskyt hromadných chronických otrav byl zaznamenán v důsledku používání olova v pigmentech, zejména v barvách. Již v roce 1904 došlo ke spojení otrav dětí s barvami obsahujícími olovo. Následně docházelo k prvním zákazům používání olovnatých pigmentů v Evropě, ale až v roce 1971 byl přijat zákaz používání těchto pigmentů v USA. Proto se s těmito nebezpečnými barvami ještě stále můžeme setkat při rekonstrukci starých staveb, postavených do konce 60. let 20. století. (22)

2.3.3.4. Měď

Dalším příkladem polutantů z řad těžkých kovů je známý a hojně využívaný kov - měď. Tento načervenalý ušlechtilý kov je esenciální pro fungování lidského organismu a podílí se na celé řadě enzymatických cyklů. Naopak ve vyšším množství působí jako inhibitor enzymů, a tím představuje jeho přítomnost v prostředí riziko pro lidské zdraví. V zemské kůře se měď vyskytuje ve sloučeninách. Z antropogenních zdrojů se měď dostává do prostředí, jelikož se používá jako stavební materiál a materiál pro výrobu vodičů. Dále jako součást slitin při výrobě hudebních nástrojů šperků a bronzů. (11)

Měď je kovem esenciálním, který se vyskytuje v různých metaloenzýmech. Její nedostatek se projeví anémií danou ztrátou schopnosti sorbovat Fe^{2+} z potravy. Již mírný chronický nedostatek vyvolá neurologické poruchy a poruchy plodnosti. Vyšší dávky mají toxické účinky,

kteřé se projeví podrážděním kůže, horečkou, hemorrhagickou gastroenteritidou a poškozením jater a ledvin. (23)

Známou ekologickou havárií, při které došlo k velkému úniku mědi do životního prostředí, je únik kalů ve městě Baia Mare v Rumunsku roce 2000. Havárie v Baia Mare je označována za největší environmentální katastrofu v Evropě od havárie černobylské elektrárny. 30. ledna došlo k protržení přehřady odkalovací nádrže náležející ke zlatému dolu. Hlavní škodlivinou, zmiňovanou v tomto případě byly kyanidy, ale v kalech se našlo i vysoké množství těžkých kovů, zejména mědi. Téměř 100 000 m³ kalů uniklo na okolní zemědělské půdy, do řek Sasar, Lapus, Somes, Tisza a Danube a následně skončilo v Černém moři. Tato nehoda způsobila výpadky dodávek pitné vody pro 24 rumunských měst a následně vysoké náklady výrobních podniků v oblasti, způsobené odstávkami. Maďarské úřady také upozornily na vysoký počet úmrtí ryb v řekách Tisza a Danube, přestože bulharské úřady uváděly pouze malý počet úhynů. Úhyn ryb znamenal další důsledky havárie v podobě ztráty obživy pro rumunské a maďarské rybáře v těchto oblastech. Dnes se již řeky pomalu navrací do přirozeného stavu a dochází k postupnému návratu ryb. Jejich komerční lov však stále nemůže být povolen. Viník nehody, společnost Transgold, krátce po havárii obnovila těžební činnost a zvýšila bezpečnost nakládání s kaly, přesto je však cílem kritiky mnoha ekologických organizací a nedošlo ani k uhrazení kompenzací, které se společnost zavázal vyplatit postiženým městům. (24)

2.3.3.5. *Nikl*

Nikl patří mezi výrazně toxické těžké kovy. Toxické jsou veškeré nikelnaté soli, oxid a tetrakarbonylnikl (Ni(CO)₄). Nikl se do prostředí hojně dostává z hutnického průmyslu, při galvanickém pokovování a při výrobě nikl-kadmiových článků. Dalším významným způsobem, jak se nikl dostává do lidského organismu je cigaretový kouř. Nikl také velmi toxicky působí na vodní organismy, a proto je třeba důkladně sledovat jeho koncentrace v prostředí. (23)

Příznaky akutní otravy jsou poškození zažívacího traktu, cév, ledvin, srdce a nervové soustavy. Zejména ohroženy jsou cévy mozku. (25) Charakteristickým příznakem otravy niklem je tzv. niklový svrab neboli dermatitida způsobená dlouhodobějším kontaktem s kůží. Lehčí forma dermatitidy může nastat v podobě alergické reakce u citlivějších osob i při krátkodobém kontaktu například s mincemi nebo šperky obsahujícími nikl. Chronické působení způsobuje alergie, erozi nosní přepážky a rakovinu plic. (18) Některé soli niklu jsou podezřelé karcinogeny (sulfid nikelnatý, oxid nikelnatý, tetrakarbonyl niklu), mutageny, teratogeny a jsou podezřelé i s genotoxicity. (25)

K úniku kalů obsahujících mimo jiné vysoká množství niklu, kadmia a uranu došlo 4. listopadu 2012 ve finském dolu Talvivaara v oblasti Kainuu. Přibližně 220 000 m³ kalů uniklo z nádrží, kde skladování nebylo povoleno, a zamořilo okolní řeky a jezera. Při několika opakovaných únicích se do životního prostředí dostalo kolem 10 000 kg niklu. Vzhledem k nedávné době, kdy se tato událost stala, nejsou ještě vyhodnoceny konkrétní dopady na živočišné druhy v oblasti, ale předpokládá se snížení populací ryb a dalších vodních organismů a kumulace těžkých kovů v sedimentech jezer. I přes značný odpor veřejnosti je důl Talvivaara stále v činnosti a vlastník ujišťuje, že byla podniknuta všechna opatření, aby k podobnému úniku v budoucnosti již nemohlo dojít. (26)

2.4. Stanovení rizikových prvků v půdě

Analytické stanovení polutantů v půdě sestává z několika důležitých kroků, během nichž je nutné přísně dodržovat předepsaná pravidla tak, aby byla zajištěna správnost získaných dat. Tato pravidla stanovuje například norma ISO 17025:2005, na jejímž základě probíhá udělování akreditace zkušebním laboratořím. Norma stanovuje obecné principy, které je nutné dodržet během odběru, zpracování a analytického stanovení. K jednotlivým úkonům jsou následně vydány konkrétní vyhlášky a normy, které zohledňují typ prostředí a účel stanovení.

2.4.1. Odběr vzorků půd a sedimentů

Postup a metoda odběru vzorků je pro oblast sypkých materiálů jedním z klíčových kroků. Tyto vzorky se vyznačují nepravidelnou distribucí analytu ve vzorkovaném místě a to horizontálně i vertikálně. Distribuce analytu je dále ovlivněna specifickým charakterem materiálu a jeho vlastnostmi. Rozhodující je například typ půdy, zrnitost, obsah vody a dalších složek nebo mikrobiologická aktivita. Dále je distribuce ovlivněna charakterem analytu, zejména jeho rozpustností ve vodě.

Z těchto důvodů je třeba získat co nejrepresentativnějšího vzorku. Pro tento účel je vydána řada norem a vyhlášek, které určují postupy vzorkování pro jednotlivé účely a přesně definují jednotlivé kroky postupu. Základní informace pro postup odběru vzorku obsahují normy ČSN 01 5110: Vzorkování materiálů. Základní ustanovení a ČSN 01 5111: Vzorkování sypkých materiálů. Tyto stanovují jako první úkol před započítím vzorkování sestavení Plánu odběru vzorku. V tomto plánu je třeba zaznamenat základní údaje, jako majetkoprávní vztahy, odběratele vzorku a především účel odběru. Na základě účelu je následně popsán zvolený rozsah, metoda a postup vzorkování, vzorkovací zařízení, které bude použito a způsob uložení a zpracování vzorku na místě. Nedílnou součástí je též plán oblasti s vyznačenými odběrovými místy. (27)

Konkrétní podmínky odběru sypkých vzorků půdy a sedimentů jsou voleny dle národní normy v závislosti na typu testované půdy a řešeného problému. Odběry pro agrochemické zkoušení půd jsou například stanoveny vyhláškou č. 275/1998 Sb. Dle této vyhlášky lze půdní vzorky zemědělských půd s ohledem na vegetační cyklus plodin odebírat od 1. února do 31. května a následně od 1. července do 30. listopadu. O odběru musí být vypracován Protokol o odběru vzorků, jeho konkrétní vzor je uveden v Příloze 1. Mimo údajů o majiteli půdy a odběrateli musíme pečlivě zaznamenat katastrální údaje, údaje o vzorku, souřadnice odběru nebo druh půdy. Součástí dokumentace jsou též fotografie a mapové podklady. (28)

Vzorky jsou odebírány sondovací tyčí, spirálovitým vrtákem nebo rýčem nejméně 30 vpichy rozmístěnými dle Plánu odběru vzorků. Dle vyhlášky č. 257/ 1998 Sb. je stanovena pro orné půdy odběrová hloubka nejvýše 30 cm. Pro trvale zatravněné zemědělské plochy se provádí odběr do hloubky 15 cm a následně se odstraní drnová vrstva půdy. Vyhláška obdobně stanovuje odběrové vrstvy a upřesnění postupu pro chmelnice, vinice nebo lesní půdy. (28)

Při odběru vzorku je nutné veškeré kroky písemně i fotograficky dokumentovat, aby bylo možné doložit původ vzorku. U agrochemických vzorkování je doporučeno zaznamenávat i souřadnice odběrových míst pomocí GPS. V průběhu odběru jsou jednotlivé dílčí vzorky ukládány dle Plánu odběrů do označených nádob. Aby bylo možno zajistit dodržení standardních operačních postupů akreditovaných laboratoří, které obvykle provádí analýzu,

a náležitosti předepsané příslušnou vyhláškou, je třeba uvést číslo vzorku, jméno odběratele, datum, označení místa odběru včetně mapky nebo plánu. Dále se uvádí velikost a typ odběrového zařízení, hloubka odběru, popis typu půdy, teplota, srážky a další informace o využití půdy, pokud jsou k dispozici.

Takto označené vzorky je nutno před vlastní analýzou upravit. Pokud je požadován směsný vzorek, je jeho smíchání z 10 – 30 dílčích vzorků výhodnější provést na místě odběru. Směsné vzorky jsou používány proto, aby konečný analyzovaný vzorek dostatečně reprezentoval celou lokalitu. Vzorky se poté přepraví do předem určené laboratoře, kde dochází k další úpravě před zpracováním. Během přepravy je též nutné dbát na dodržování zásad řízení kvality. Vzorky musí být řádně označeny, nevystavují se zbytečně změnám teplot a slunečnímu záření. (29)

2.4.2. Úprava vzorku

Další část úpravy vzorky většinou probíhá v určené laboratoři, která bude provádět analýzu. Takto upravený vzorek je pak nazýván vzorek laboratorní. Prvním krokem je odstranění větších hrubších nečistot ručně. Dále je vhodné rozdrcení velkých kusů zeminy. Tento krok usnadní a urychlí další zpracování. Následně je třeba vzorky vysušit při laboratorní teplotě. Pokud je nutné sušit vzorky v sušárně, neměla by teplota překročit 40°C. V současné době se objevuje i mikrovlnné sušení vzorků. To však vyžaduje pečlivou úvahu, protože je prokázán negativní vliv této metody sušení na výsledky některých analýz. (30)

Po usušení následuje homogenizace pomocí kvartace. Kvartace se provádí opakovaným navršením laboratorního vzorku do pravidelného komolého kuželu a dělením na 4 díly pomocí šablony ve tvaru kříže s úhlem 90°. Po rozdělení na 4 díly se 2 protilehlé části odstraní, zbylé 2 části se důkladně promíchají. Promíchaná část se opět zpracuje kvartací. Tento postup je proveden tolikrát, aby došlo k získání vzorku požadované velikosti podle další analýzy. (29)

Výsledkem kvartace jsou 2 vzorky. Ty jsou prosety přes síta s oky o velikosti 2 – 5 mm. Ve specifických případech je prosévání možné vynechat. Konkrétní postup se vždy optimalizuje podle vlastností půdy a účelu stanovení. Tímto procesem vzniká tzv. analytický vzorek. Jako analytický vzorek je označován takový vzorek, který je již přímo určen k provedení analýzy. První ze získaných částí je sušena do konstantní hmotnosti a následně je využita pro přepočet výsledků na koncentraci prvku v suché půdě. Druhá část je připravena k analýze.

2.4.3. Zpracování vzorku

Analytický vzorek je v dalším kroku třeba zpracovat tak, aby bylo možné použít zvolenou analytickou metodu stanovení. První možností při stanovování koncentrace kovů je tzv. totální analýza. Ta slouží k celkovému stanovení obsahu těžkých kovů například pro zjištění biochemické akumulace prvků v půdě. Je možné analyzovat přímo vysušený vzorek v pevném stavu nebo použít rozkladu tohoto vzorku ve směsi kyselin (HCl, HNO₃ a HF) a následně analyzovat kapalný vzorek. Důležitá je zejména role kyseliny fluorovodíkové, která se podílí na rozkladu silikátové matrice půdy. Další možností je tzv. pseudototální analýza. Tímto pojmem jsou označována stanovení, při kterých se určuje obsah kovů, které nejsou součástí silikátové matrice, tj. nejsou na ni vázány. V tomto případě se provádí rozklad v přítomnosti silných kyselin. Předpokládá se, že kovy přítomné mimo silikátovou matici se v půdě a sedimentech akumulují lidskou činností. (31)

Nejpoužívanějším způsobem úpravy vzorků je extrakce. Při extrakci dochází k uvolnění zkoumaných kovů z půdy. Při extrakci těžkých kovů se předpokládá, že tyto prvky nejsou zabudovány do silikátové matrice půdy a nevyžaduje se úplný rozklad půdního vzorku jako v případě totální analýzy. Rozsah uvolněných látek závisí na volbě podmínek, jako je průběh extrakce a použité extrakční činidlo. Jako extrakční činidla jsou používány roztoky solí, kyselin a chelatačních činidel. Volba činidla a postupu závisí na formě analytu a matrici. Tímto postupem je umožněno stanovení obsahu prvků, které mohou být mobilizovány změnou půdních podmínek. (31)

Extrakce může být provedena jednorázovou nebo sekvenční metodou. Při jednorázovém postupu využíváme extrakci pomocí jednoho extrakčního činidla, zvoleného na základě účelu analýzy. Tím se uvolňuje směs různě vázaných forem analytu podle vlastností činidla. Jednorázová extrakce je používána například pro určení množství kovů dostupných rostlinám nebo těch, které mohou migrovat v půdách. (31)

Během posledních let, kdy vzrůstá zájem o porozumění chování kovů v půdách, byla použita pro konkrétní účely řada jednorázových extrakčních činidel. Většinou se jedná o empiricky odvozená činidla validovaná polními zkouškami. Používány jsou roztoky od velmi silných kyselin až po neutrální nepufrované soli. Často jsou používány pufrované soli nebo komplexotvorná činidla, protože se širokou škálou kationtů tvoří velice stabilní ve vodě rozpustné komplexy. Pro extrakce boru se využívá horká voda. (32) Přehled nejčastějších extrakčních činidel je uveden v Tabulce 2.

Tabulka 2: Nejčastější metody jednorázové extrakce (převzato z (31))

Skupina činidel	Typ a síla roztoku
Kyselá extrakce	HNO_3 0,43 – 2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	Lučavka královská ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1:3)
	HCl 0,1 - 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	CH_3COOH 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Melich 1:	HCl 0,05 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,0125 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Chelatační činidla	EDTA 0,01 – 0,05 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ při různém pH
	DTPA 0,005 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1} + \text{TEA}$ 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	CaCl_2 0,01 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Melich 3:	CH_3COOH 0,02 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, NH_4F 0,015 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	HNO_3 0,013 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, EDTA 0,001 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Pufrované roztoky solí	NH_4 – acetát, pufr kyselina octová pH=7; 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	NH_4 – acetát, pufr kyselina octová pH=4,8; 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Nepufrované roztoky solí	CaCl_2 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	CaCl_2 0,05 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	CaCl_2 0,01 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	NaNO_3 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	NH_4NO_3 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	AlCl_3 0,3 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
	BaCl_2 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Sekvenční metoda extrakce je sled extrakcí, jejichž pomocí se uvolňují ze vzorku určité formy kovu nebo kovy v různých fázích matrice. Různé formy téhož kovu mají totiž rozdílnou toxicitu a vlastnosti. V definované navázce jsou postupně stanoveny formy kovů rozpustné v čisté vodě, následně formy schopné výměnných reakcí v půdách, dále kovy vázané v uhličitanech, kovy uzavřené ve strukturách oxidů manganu a železa a nakonec kovy vázané na silikátovou matici. Přehled činidel nejčastěji používaných pro jednotlivé frakce je uveden v Tabulce 3.

Tabulka 3: Nejčastější extrakční činidla využívaná v sekvenčních metodách (převzato z (31))

Skupina frakcí	Typ a síla roztoku
Frakce rozpustná ve vodě	H ₂ O
Frakce výměnná a slabě adsorbovaná	NaNO ₃ 0,1 mol·l ⁻¹
	KNO ₃ 0,1 mol·l ⁻¹
	MgCl ₂ 1 mol·l ⁻¹
	CaCl ₂ 0,05 mol·l ⁻¹
	Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol·l ⁻¹
	NH ₄ OAc 1 mol·l ⁻¹ pH=7
	Frakce vázaná uhličitany
	HOAc/ NaOAc 1 mol·l ⁻¹ pH=5
Frakce vázané na oxidy Fe a Mn	NH ₂ OH.HCl 0,04 mol·l ⁻¹ v CH ₃ COOH/ HNO ₃
	NH ₄ Ox
	Ditionyd sodný, citrát sodný, bikarbonát sodný (DCB)
Frakce vázaná organicky	H ₂ O ₂
	NaOCl

Tabulka 4 uvádí příklad sekvenční extrakce dle Tessiera. Před prvním krokem je provedena extrakce horkou vodou. Následně každá extrakce probíhá v borosilikátových, polypropylenových nebo PTFE lahvích za pomoci třepačky. Následně je možné zařadit centrifugaci vzorku. Následuje filtrace přes filtrační papír se záchytem vzorku do polyethylenových lahví. Zároveň jsou připravovány stejným postupem i slepé vzorky bez půdy. Veškeré použité nádoby by měly být vymyty HCl a vypláchnuty extrakčním činidlem a následně destilovanou vodou. (32)

Tabulka 4: Schéma sekvenční extrakce (převzato z (32))

Metoda	1	2	3	4	5
Tessier a kol.	MgCl ₂ 1 mol·l ⁻¹	NaOAc 1 mol·l ⁻¹	NH ₂ OH.HCl 0.04 mol·l ⁻¹	H ₂ O ₂ 8.8 mol·l ⁻¹	HF/HClO ₄
	pH 7	pH 5	25% HOAc	HNO ₃ /NH ₄ OAc	reziduální
	výměnná fáze	uhličitánová fáze	Fe/Mn oxidy	org. hmota sulfidy	silikátová fáze

Zvláštním případem jsou extrakce pro zjištění obsahu prvků nebo koncentrace té části, která je rostlině okamžitě k dispozici pro zajištění jejích fyziologických funkcí. Předpokladem je zaměnitelnost iontů prvků s H^+ . Tento obsah je označován jako asimilovatelný a je pro něj charakteristické, že se rychle mění podle charakteru prvku a prostředí. Používaná činidla jsou CH_3COONH_4 , 0,5M CH_3COOH , 0,1M HCl , 1% kyselina citrónová, EDTA, DTPA a horká voda. (31)

Při zpracování vzorku extrakcí dochází k přenosu analytu z pevné fáze do tekuté. Takto upravený vzorek je možné použít pro běžná analytická stanovení koncentrací kovů. Konkrétní postup volíme s ohledem na cíl analýzy, charakter vzorku zjištěný při odběru nebo národní normu. Například Německo předepisuje pro stanovení mobilních stopových prvků extrakci 1M NH_4NO_3 . V tabulce 5 jsou uvedeny některé další příklady národních norem.

Tabulka 5: Standardizované metody extrakce v některých Evropských zemích (převzato z (31))

Země	Metoda	Metoda
France	0,01 mol·l ⁻¹ Na ₂ –EDTA + 1 mol·l ⁻¹ CH_3COONH_4 při pH=7	Vyhodnocení dostupných Cu, Zn a Mn pro účely hnojení.
Itálie	0,02 mol·l ⁻¹ EDTA + 0.5 mol·l ⁻¹ CH_3COONH_4 při pH=4.6	Vyhodnocení dostupných Cu, Zn, Fe a Mn v kyselých půdách.
Nizozemí	$CaCl_2$ 0,1 mol·l ⁻¹	Dostupnost a mobilita těžkých kovů při vyhodnocení znečištěných půd.
Švýcarsko	$NaNO_3$ 0,1 mol·l ⁻¹	Stanovení rozpustných těžkých kovů (Cu, Zn, Cd, Pb a Ni) a vyhodnocení rizika ekotoxicity
Velká Británie	EDTA 0.05 mol·l ⁻¹ při pH=4	Vyhodnocení dostupnosti Cu.

2.4.4. Metody stanovení

Ke stanovení obsahu kovů v půdách jsou používány různé metody podle formy vzorku. Je možné provádět analýzu pevného vzorku například pomocí neutronové aktivační analýzy, hmotnostní spektrometrie nebo rentgenové fluorescenční analýzy. Běžněji používaným způsobem je využití atomové absorpční či emisní spektrometrie. (33)

2.4.4.1. AAS

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je jednoznačně nejrozšířenější metodou prvkové analýzy. Patří mezi běžné laboratorní metody, má široké uplatnění a je běžně dostupná. Umožňuje stanovení až 68 prvků v koncentracích od desetin g·l⁻¹ až po koncentrace nižší než 1 μg·l⁻¹. (34)

Principem této metody je absorpce určitých vlnových délek záření charakteristických pro daný prvek při průchodu primárního monochromatického záření prostředím s volnými atomy analytu. Při této absorpci dochází k pohlcení fotonů volnými atomy a přechodu valenčních elektronů do vyšších energetických stavů.

Míru absorpce záření, čili poměr intenzity záření dopadajícího na vzorek (I_0) a po průchodu vzorkem (I), popisuje Bouguer – Lambert - Beerův zákon:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_v N l}, \text{ resp.} \quad (1)$$

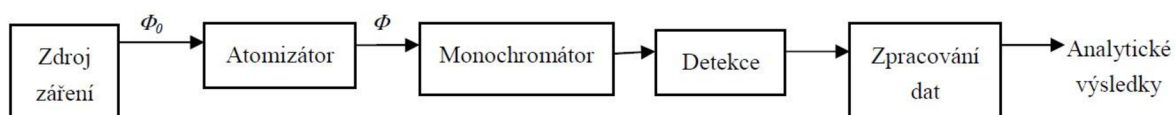
$$A = \log \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot K_v \cdot N \cdot l, \quad (2)$$

kde N je počet volných atomů v plynné fázi v daném rezervoáru (na 1 cm^3), K_v je atomový absorpční koeficient; pro jeden atom, vztažený na jednotku objemu (1 cm^3). K_v charakterizuje účinný absorpční průřez jednoho atomu. Jeho integrální hodnota platí pro celý profil absorpční čáry a je závislá na míře a typu rozšíření absorpční linie. Hodnota l je délka absorbující vrstvy (délka hořáku nebo kyvety). (29)

Ke zjištění neznámé koncentrace je nejčastěji používána metoda kalibrační křivky. Ta spočívá ve zjištění závislosti absorbance na koncentraci na základě měření standardů stanovovaného analytu o koncentracích spadajících do oblasti předpokládané koncentrace analytu ve vzorku. Následuje porovnání naměřené absorbance vzorku s touto závislostí a určení koncentrace analytu.

Druhým možným způsobem zjištění neznámé koncentrace je metoda standardního přídávku. Při ní se neznámá koncentrace analytu vyhodnocuje graficky po proměření roztoků vzorků s přídávky standardního roztoku stanovovaného prvku v přímkové části této kalibrační křivky. (29) Tato metoda se používá zejména v případě, kdy je k dispozici sada menšího počtu vzorků, u kterých není dostatečně známé složení matrice nebo je variabilní.

Základní konstrukce spektrometru, která je uvedena na Obrázku 3, obsahuje zdroj monochromatického záření, absorpční prostředí, optický systém a detektor a PC. Podle zamýšleného účelu přístroje existuje množství konfigurací jednotlivých částí přístroje a jejich geometrického uspořádání.



Obrázek 3: Obecné schéma spektrometru (převzato z (34))

Jako zdroje záření pro AAS jsou používány výhradně zdroje čárové, tedy takové, které emitují intenzivní zářivou energii soustředěnou do úzkých spektrálních intervalů, využitelných pro charakteristickou absorpci záření. Tyto zdroje musí být navíc stabilní, cenově přijatelné a musí disponovat dlouhou životností. Velikost vyzářené energie ovlivňuje odstup signálu od šumu a tím i mez detekce. V současné době se běžně používají tři typy zdrojů:

- výbojky s dutou katodou,
- bezelektrokové výbojky,
- speciální zdroje (například vysokovýkonné kontinuální zdroje, laserové diody).

Nejpoužívanějšími zdroji jsou výbojky s dutou katodou (HCL, Hollow Cathode Lamp). Jde o evakuované skleněné baňky plněné čistým monoatomickým plynem (Ar, Ne). Ty obsahují dutou katodu vyrobenou z materiálu stanoveného prvku nebo nosič, na němž je nanesen příslušný prvek. Nad katodou je umístěna anoda z těžkotavitelného materiálu (např. Zr, W, Ta). Výbojka dále obsahuje okénko z materiálu propouštějícího příslušné spektrální čáry. (34) Na elektrody se vloží napětí 200 – 600 V a probíhá nízkotlaký doutnavý výboj. Srážkami atomů plynu s urychlenými elektrony nastává jejich ionizace. Kladně nabitě ionty plynu bombardují povrch katody a vyrážejí z něj atomy prvku. Excitace atomů prvku nastává srážkami s ionty a elektrony. Při následné deexcitaci jsou emitovány fotony charakteristické pro materiál katody. (35)

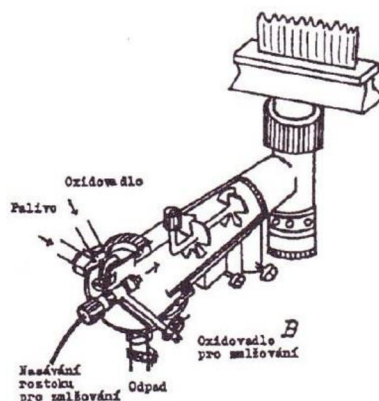
Záření emitované zdrojem následně prochází absorpčním prostředím. To je v případě AAS tvořeno atomizátorem, který zajišťuje přechod analytu ze vzorku do atomárního stavu, nezbytného pro absorpci záření.

Nejstarším druhem atomizace je atomizace v plameni. Tento způsob atomizace využívá tzv. plamenová atomová absorpční spektrometrie (F AAS). V průběhu procesu je nejprve vzorek převeden zmlžovačem z roztoku na aerosol a následně je tento aerosol zaváděn do laminárního předmíchaného plamene. Jsou používány štěrbinové hořáky, vyrobené z titanu. Nejčastěji používaným palivem je acetylén, ale může být použita i směs propanu a vodíku. Dále je přimícháno oxidovadlo, například vzduch nebo oxid dusný. Výsledné směsi se liší rychlostí hoření a teplotou. Všechny tyto parametry ovlivňují charakter výsledného plamene a jsou v přímém vztahu k účinnosti účinnost atomizace.

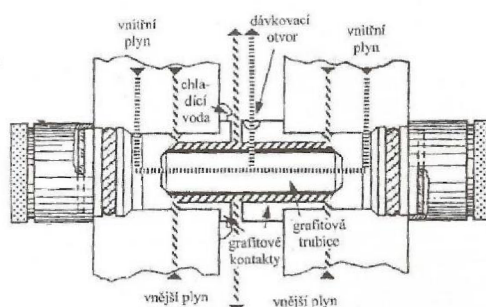
Atomizace v plameni probíhá v několika krocích. Po zmlžení vzorku dochází k odpařování rozpouštědla, vypaření částic a následně k chemické reakci složek v plameni. Tím dojde ke vzniku volných atomů, ionizaci a rekombinaci. Teprve poté dochází k excitaci a následné deexcitaci vzniklých atomů působením procházejícího záření. Hlavice hořáku je nastavena tak, aby měrný paprsek procházel zónou plamene, v níž je největší hustota volných atomů analytu. Na Obrázku 4 je náčrt konstrukce atomizéru pro plamenovou atomizaci. (34)

Další využívanou možností atomizace je elektrotermická atomizace (ET AAS), která poskytuje ve srovnání s F AAS vyšší citlivost. V tomto případě je vzorek dávkován do grafitové nebo kovové (z těžkotavitelného kovu) kyvety, která je zahřívána elektrickým proudem. Atomizér je při práci chráněn ochrannou argonovou nebo dusíkovou atmosférou. Analyzují se především vzorky tekuté, za pomoci lodiček a sond spíše ojediněle vzorky pevné.

Elektrotermická atomizace probíhá ve čtyřech krocích. Nejprve dochází k vysušení vzorku zahřátím nad bod varu rozpouštědla. Následuje fáze termické úpravy, při níž je pyrolýzou odstraněna nebo přeměněna matrice. Ve třetím kroku nastává samotná atomizace analytu. Při atomizaci dochází nejdříve k vypařování analytu v molekulární a atomární formě a následně k disociaci molekulárních forem analytu v plynné fázi. Posledním krokem je čištění atomizéru. To by mělo zaručit kompletní odpaření zbytku vzorku. (34) Schéma konstrukce elektrotermického atomizéru je uvedeno na Obrázku 5.

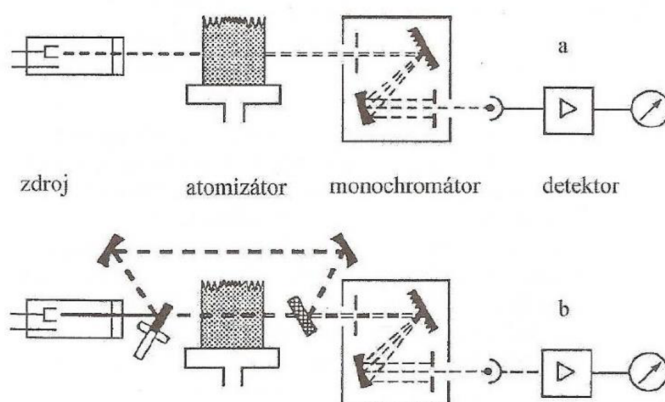


Obrázek 4: Konstrukce hořáku pro F AAS (převzato z (29))



Obrázek 5: Schéma spektrometru pro ET AAS (HGA Perkin - Elmer), převzato z (35)

Dalším prvkem spektrometru je optický systém. Ten zahrnuje čočky, zrcadla, rotační zrcadlové sektory a polopropustná zrcadla. Větší počet optických prvků v systému znamená vyšší ztráty záře, proto je v moderních spektrometrech jejich počet co nejnižší. Čočky jsou proto nahrazovány odraznými konkávními zrcadly, která mají nižší ztráty. Dle dráhy paprsku dělíme přístroje na jednopaprskové a dvoupaprskové. Dvoupaprskové obsahují děliče toku, které odvádějí část záření přes referenční prostředí na detektor, což umožňuje porovnání signálů a odstranění fluktuace záření nebo kolísání detekčního systému. (29) Oba typy přístrojů jsou zobrazeny na Obrázku 6.



Obrázek 6: Schéma jednopaprskového (a) a dvoupaprskového (b) spektrometru pro F AAS (převzato z (34))

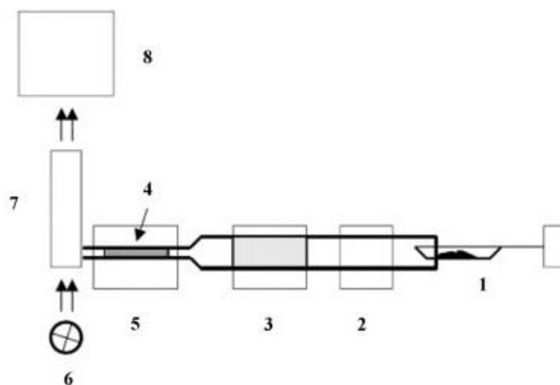
Nejdůležitější součástí optického systému je disperzní prvek. V AAS se používají výhradně monochromátory. Monochromátor zde slouží k separaci určitého intervalu vlnových délek ze spektra. Jeho součástí je vstupní štěrbinu, kterou přichází záření po průchodu vzorkem. Dále obsahuje optickou mřížku, na které se záření rozkládá na jednotlivé vlnové délky. Záření dále dopadá na konkávní zrcadlo, které slouží jako kolimátor. Poté odchází výstupní štěrbinou. Velikost intervalu vlnových délek je určena velikostí výstupní štěrbinu monochromátoru. (29)

Z monochromátoru dopadá záření na detektor, kde dochází k záznamu intenzity záření. Nejčastěji používaným detektorem je fotonásobič. Fotonásobič je evakuovaná skleněná baňka se vstupním okénkem z vhodného materiálu (např. Si). Uvnitř je fotocitlivá katoda, anoda a systém dynod. Fotonásobič musí být uzavřen ve světlotěsném pouzdru. Po dopadu fotonu na světlocitlivou vrstvu dojde k vyražení elektronu, který je urychlen v elektrickém poli a přitažen na první dynodu. Dopad elektronu na dynodu způsobí vyražení několika sekundárních elektronů, které jsou přitahovány k další dynodě. Tím nastane vzrůst počtu elektronů a měřitelný výstupní proud při dopadu elektronů na anodu i při malých množstvích dopadajícího záření. Moderní přístroje mohou využívat též fotodiody, která zaznamenává intenzitu záření na základě fotoelektrického jevu. (34)

2.4.4.2. AMA

Jednouúčelový analyzátor AMA-254 českého výrobce Altec je atomový absorpční spektrometr určený pro stanovení obsahu rtuťi ve vzorku bez nutnosti jeho chemické úpravy. Jedná se o spolehlivý, snadný a rychlý způsobem stanovení. Často je používán při stanovování obsahu rtuťi při environmentálních a zemědělských stanovováních a je nejpoužívanějším přístrojem pro stanovení obsahu rtuťi v českých a slovenských laboratořích. (36)

Analyzátor pracuje na principu metody studených par (CV AAS). Kapalný nebo pevný vzorek je *in situ* podroben suchému rozkladu. Schéma spektrometru AMA je uvedeno na Obrázku 7. Vzorek je umístěn na vzorkovací lodičce (1), na které je zaveden do přístroje. Lodička je zasunována do spalovací pece (2), kde je vzorek spálen a uvolněné páry jsou v proudu kyslíku a spalovacích plynů unášeny do katalytické kolony (3). Páry pokračují na zlatý amalgamátor (4), kde dojde k zachycení Hg a jejímu zakoncentrování. Zadržaná rtuť je následně z amalgamátoru uvolněna rapidním zahřátím pomocí vypuzovací pece (5). Z pece vstupuje atomární rtuť do spektrometru klasické konstrukce, obsahujícího rtuťovou výbojku (6), optický systém (7) a detektor (8). (37)



Obrázek 7: Schéma spektrometru AMA 254 (převzato z (38))

2.5. Aplikace vytěžených sedimentů na ornou půdu

Tvorba sedimentu je přirozenou součástí života vodního ekosystému. Nadměrné množství sedimentu ale může být zdrojem mnoha potíží například pro organismy žijící ve vodním prostředí. Dále může být příčinou narušení kulturní funkce vodní plochy a v neposlední řadě může vést ke snižování kapacity vodních děl, což může mít vážné následky v jejich nedostatečné kapacitě v případě záplav. Tyto a další důvody proto nutí správce vodních ploch k těžbě sedimentů a jejich ukládání v souladu se současnou legislativou.

2.5.1. Obecný postup a legislativa

Hlavním zákonem, který v rámci České republiky určuje nakládání se sedimenty je Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech. Ten stanoví priority využívání sedimentů následovně:

- využití na zemědělské půdě podle podmínek vyhlášky č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě,
- využití sedimentu jako neodpadu na pozemcích mimo zemědělské půdy,
- využití sedimentu v rámci vodního toku,
- využití jako vedlejší produkt, neodpad
- využití sedimentu jako suroviny pro výrobu kompostu, coby registrovaného hnojiva dle vyhlášek č. 341/2008 Sb., č. 294/2005 Sb. a č. 383/2001 Sb.,
- využití sedimentu jako odpadu ve smyslu vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. (39)

Ze zákona o odpadech je tedy jasné, že prioritou je využití sedimentů na zúrodnění zemědělské půdy. Vzhledem k vysoké důležitosti zemědělské půdy je však třeba důrazně dbát nejen na složení sedimentu a obsah rizikových prvků v něm, ale i na způsob jeho aplikace na půdy a další detaily. Kompletní podmínky stanoví vyhláška č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě. Na jejím základě povoluje nebo zamítá uložení sedimentů na půdě místně příslušný orgán místní samosprávy s povolením vlastníka nebo nájemce půdy. Toto řízení probíhá na základě žádosti zhotovitele uložení sedimentů, pověřeného správcem vodního díla, z něž byl sediment odstraněn.

Během řízení o povolení uložení sedimentu je třeba získat protokol o obsahu rizikových prvků v sedimentu, který má být uložen, i v půdě, na niž se bude sediment ukládat. Odběry vzorků musí proběhnout v souladu s normou a standardním operačním postupem akreditované laboratoře, v níž budou vzorky vyhodnocovány. Na základě výsledků těchto stanovení příslušný úřad vyhodnotí, zda nejsou překročeny limity pro obsah rizikových prvků v půdě nebo sedimentech stanovené vyhláškou č. 257/2009 Sb.

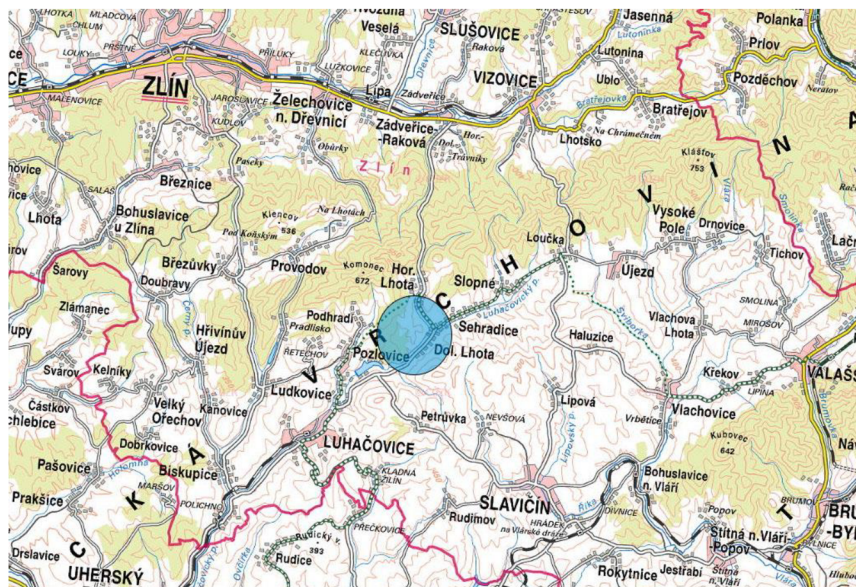
Tabulka 6: Limitní hodnoty dle vyhlášky č. 257/2009 Sb. (40)

Limitní hodnoty rizikových prvků a rizikových látek v půdě, na kterou má být sediment použit, v mg·kg⁻¹ sušiny											
	Ukazatel										
Textura půdy	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Běžné půdy	20	2	0,5	30	90	60	0,3	50	60	130	120
Lehké půdy	15	1,5	0,4	20	55	45	0,3	45	55	120	105

Podmínky, které musí být při aplikaci sedimentů na zemědělskou půdu dodrženy, dále zahrnují to, že nesmí dojít ke zhoršení fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností půdy a výše obsahu skeletu v sedimentu musí splňovat limitní hodnoty dané příslušnou vyhláškou. Důležitým faktorem, jehož konkrétní hodnoty stanoví příslušný úřad během správního řízení, je maximální aplikační dávka sedimentu. Aplikovaný sediment též musí být řádně odvodněný, aby nedošlo ke zhoršení vodního režimu půdy. Po aplikaci má zhotovitel povinnost sedimenty zapracovat do půdy do deseti dnů od jejich rozprostření. Sediment je možné na daný pozemek aplikovat jednou za deset let. (40)

2.5.2. Uložení sedimentů z vodního díla Luhačovice a jeho důsledky

Praktická část této práce se zabývá posouzením vlivu aplikace sedimentu na možné znehodnocení orné půdy v konkrétním případě v katastru města Luhačovice (viz Obrázek 8). K tomuto městu přísluší Luhačovická přehrada. Tato přehradní vodní nádrž, dokončená roku 1930 má objem 2,7 milionů m³. Slouží k regulaci toku řeky Šťávnice, volnočasovým aktivitám obyvatel a k výrobě elektřiny. Jejím správcem je Povodí Moravy, s. p. (41)



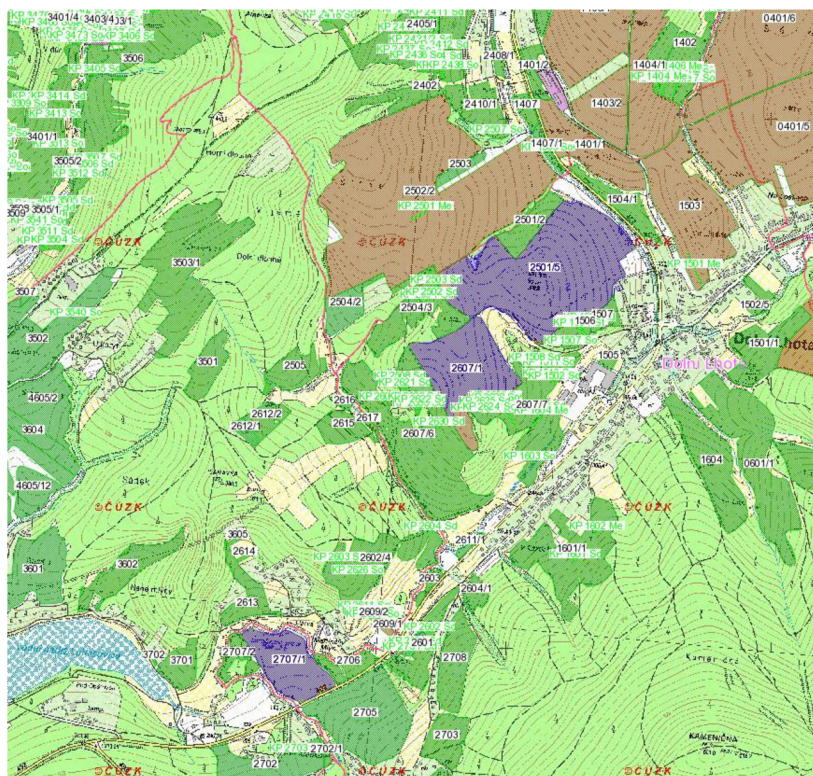
Obrázek 8: Území, kterého se případ týká (zdroj: Odbor životního prostředí MÚ Luhačovice)

Dlouhodobě nízká kvalita vody v letních měsících způsobená vysokým výskytem sinic, vyžadovala vyčištění přehrady. Celkově bylo nutné odstranit 295 000 m³ sedimentů s vysokým obsahem živin, jež byly jedním z důvodů opakovaného znečištění sinicemi. Čištění začalo v září roku 2010 vypuštěním přehrady. Následovaly opravy technologií přehrady, stavební úpravy na celém vodním díle a přilehlých tocích a především vytěžení sedimentů. Cena celkové obnovy nádrže se vyšplhala na 146,5 milionu Kč. (41)

Vytěžením sedimentu, včetně veškerých dalších úkonů souvisejících s jeho uložením, pověřil správce, podnik Povodí Moravy, s. p., zhotovitele díla, společnost OHL ŽS, a. s. z Brna. Tato společnost zvítězila ve výběrovém řízení a v následné smlouvě se zavázala provést odstranění sedimentu ze dna nádrže a jeho následnou likvidaci v souladu se zákonem č. 185/ 2001 Sb., o odpadech. Jak vyplývá z tohoto zákona, je nejvíce žádoucím způsobem likvidace sedimentů jejich využití při zvýšení úrodnosti zemědělské půdy. Povinnost zajistit konkrétní pozemky, na niž bude sediment uložen, včetně zajištění souhlasu místně příslušného úřadu, ležela plně na zhotoviteli zakázky, společnosti OHL ŽS, a. s.

Vzhledem k příspěvku z dotací Zlínského kraje na celý projekt bylo klíčovým prvkem dodržení všech termínů, aby bylo zajištěno plynulé čerpání dotací. Společnost OHL ŽS, a. s. zajistila v průběhu roku 2011 souhlas nájemce nemovitosti, Zemědělského družstva Olšava, jež na dotčených pozemcích provozuje zemědělskou činnost. Zhotovitel díla následně požádal odbor životního prostředí MÚ Luhačovice o udělení souhlasu a zadání konkrétních podmínek pro aplikaci sedimentu na zemědělskou půdu v souladu s vyhláškou č. 257/ 2009 Sb.

Pro posouzení vhodnosti záměru dodala společnost OHL ŽS, a. s. laboratorní zprávu, z níž vyplývalo, že koncentrace rizikových prvků v sedimentu i půdě odpovídají limitům daným vyhláškou č. 257/2009 Sb. Na jejím základě vydal MÚ Luhačovice dne 8. června 2011 rozhodnutí, kterým povolil uložení sedimentů na 96, 15 hektarů půdy a zamítl povolení pro 8,8 ha půdy. Rozhodnutí mimo jiné jmenuje podmínky, které musí zhotovitel dodržet, dle příslušné vyhlášky, mj. možnost aplikace sedimentu v maximální výšce 10 cm. Toto rozhodnutí je uvedeno jako Příloha 2. Půdní bloky, na které byla aplikace sedimentu povolena, jsou zobrazeny na Obrázku 8. Souhlas udělilo i Ministerstvo životního prostředí, které hodnotilo vliv díla s ohledem na příslušnost území do pásma lázeňských území.



Obrázek 9: Konkrétní půdní bloky, na které byl sediment aplikován (zdroj: Rozhodnutí MÚ Luhačovice, viz Přílohu č. 2)

Případ se začal komplikovat ještě v průběhu řízení k udělení tohoto rozhodnutí. Zhotovitel totiž využil současné právní úpravy a neobrátil se s žádostí o souhlas na majitele pozemků. Někteří z nich se ještě před udělením souhlasu obrátili na Městský úřad s žádostí o zahrnutí mezi účastníky řízení. Tomuto požadavku bylo vyhověno. Jelikož byly ale splněny všechny zákonné požadavky, nebylo vyhověno majitelům půdy na neudělení souhlasu uložení sedimentu na jejich pozemcích. Majitelé půdy však nadále věřili, že sedimenty nesplňují zákonné limity, což dokládali některými staršími rozbory sedimentů. Proto se obrátili s odvoláním na Krajský úřad Zlínského kraje.

Krajský úřad na základě laboratorních rozborů sedimentů a půdy a připomínek vlastníků půdy, připomínek a rozborů zhotovitele a podkladů z předchozího řízení vydal rozhodnutí z 19. srpna 2011. V něm Odbor životního prostředí rozhodl o částečném potvrzení předchozího rozhodnutí. Krajský úřad potvrdil dostatečnost souhlasu nájemce s uložením sedimentu i před odpor vlastníků půdy. Dále vzal v úvahu stanovení obsahu rizikových prvků dodané majiteli půdy, které uvádělo vyšší obsahy než předchozí rozbor dodaný zhotovitelem díla.

Krajský úřad Zlínského kraje se v řízení rozhodl využít znění §2 odstavec 3, vyhlášky č. 257/2009 Sb. Tento odstavec stanoví, že limitní hodnoty rizikových prvků v půdě nejsou stanoveny pro půdy na substrátech s geogenně podmíněnými extrémními obsahy některých rizikových prvků. Sediment na tyto půdy lze použít pouze v případě, že obsahy rizikových prvků v sedimentu nepřekračují obsahy rizikových prvků v těchto půdách. (40) Tato podmínka byla splněna pouze u některých pozemků, a tak bylo tímto rozhodnutím povoleno uložit sediment na 73,04 ha zemědělské půdy v oblasti Dolní a Horní Lhota. To je o téměř 32 ha méně, než byla plocha pozemků potřebných k uložení sedimentu dle první žádosti. Celé znění rozhodnutí je uvedeno jako Příloha 3.

Na základě rozhodnutí Zlínského kraje došlo k uložení sedimentů na určené pozemky v rámci půdních bloků označených na Obrázku 9. Práce byly provedeny na konci roku 2011. Vlastníci pozemků se ale téměř okamžitě obrátili na MÚ Luhačovice s novou stížností. V ní uvedli, že zhotovitel díla uložil sediment i na pozemky, na které nebylo uloženo povoleno. Dále podali stížnost na obsah velkých nečistot, jako jsou větve stromů a kameny, v navezeném sedimentu a především upozornili na nedodržení vyhlášky o používání sedimentů na zemědělské půdě a rozhodnutí příslušných orgánů o maximální výšce vrstvy uloženého sedimentu. Vlastníci pozemků se domnívali, že zhotovitel díla, společnost OHL ŽS, a. s., tímto způsobem řešila pochybení při pozdním a nedostatečném zajištění úložišť pro sediment.

Na základě stížnosti a následného šetření vydal MÚ v Luhačovicích zatím poslední rozhodnutí v tomto případě ze dne 6. června 2012 (Příloha 4). V tomto rozhodnutí bylo potvrzeno, že sediment skutečně byl na některé pozemky uložen neoprávněně. Odbornými posudky bylo též potvrzeno, že na některé pozemky byla aplikována vrstva sedimentu ve výšce až 70 cm, což odpovídá sedminásobnému překročení limitu stanoveného vyhláškou.

Aktuálně platné rozhodnutí úřadu tedy ukládá zhotoviteli díla, společnosti OHL ŽS, povinnost kompletně odstranit sediment z téměř 2 ha pozemků, kde došlo k neoprávněnému uložení. Dále musí společnost částečně odstranit sediment z pozemků půdního bloku 2707/1 tak, aby uložená vrstva sedimentu odpovídala vyhlášce a rozhodnutí, tedy maximálně 10 cm. Úprava vrstvy druhé části sedimentů na půdních blocích 2501/5 a 2607/1 byla uložena novému zhotoviteli, společnosti Rovina, a. s., která bude též snižovat vrstvu sedimentu na maximálně přípustných 10 cm. Oběma společnostem byla uložena lhůta 200 dní od nabytí právní moci rozhodnutí a konečné předání pozemků by mělo proběhnout 16. dubna 2013.

Je ovšem velmi pravděpodobné, že případ bude dále pokračovat. Vlastníci půdy, podali trestní oznámení na MÚ Luhačovice pro chybné rozhodnutí o uložení sedimentů na jejich pozemcích. Nájemce nemohl několik let pozemky využívat k zemědělské činnosti a došlo tak k finančním ztrátám. Finanční ztráty utrpěl též zhotovitel díla, který musí provést odstranění a opětovně bezpečné uložení sedimentu. Vlastníci mohou též napadnout zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech. Dle něj je uložení sedimentu hnojením, k němuž postačuje souhlas nájemce a vlastník pozemku nemůže tudíž zabránit možnému znehodnocení svého majetku. (42)

3. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část této práce se zabývá postupem odběru vzorků, jejich zpracováním a stanovením rizikových prvků v orné půdě z konkrétní lokality. Ke stanovení byly použity tři metody atomové absorpční spektrometrie. Výsledky těchto stanovení jsou následně zpracovány a slouží ke zhodnocení míry možného poškození vlivem aplikace sedimentů.

3.1. Použité chemikálie

- Kyselina dusičná 65%, p. a. (ANALYTIKA, spol. s.r.o., Praha)
- Dusičnan amonný p. a. (Ing. Petr Švec – PENTA, Praha)
- Chelaton 2 p. a. (LACHEMA n. p., Brno)
- Vodný kalibrační roztok rtuti, $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Český Metrologický Institut, Brno)
- Vodný kalibrační roztok mědi, $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Český Metrologický Institut, Brno)
- Vodný kalibrační roztok niklu, $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Český Metrologický Institut, Brno)
- Vodný kalibrační roztok kadmia, $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Český Metrologický Institut, Brno)
- Kalibrační standardní roztok olova, $c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ANALYTIKA, spol. s. r. o., Praha)
- Ultračistá voda (MiliQ)

3.2. Použité přístroje a zařízení

- Spektrometr AMA-254 (Altec, s. r. o., ČR)
- Atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací SpectrAA 30 (Varian, Francie)
- Atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací ZEE nit 60 se Zeemanovou korekcí pozadí (Analytik Jena, Německo)
- Sušárna MEMMERT 500 (Memmert GmbH, Německo)
- Třepačka CERTOMAT WR (B. Braun Biotech International GmbH, Německo)
- Kompresor
- Tlaková láhev s kyslíkem (technický 2,5; Siad)
- Tlaková láhev s acetylénem (technický 2,5; Siad)
- Tlaková láhev s argonem (čistota 5,0; Siad)
- Analytické váhy TB 215 2A (Denver Instrument Co., Německo)
- Zařízení na přípravu ultračisté vody PURELAB Classic (Elga)
- Filtrační papír MUNKTELL typ 391, $84 \text{ g}\cdot\text{m}^2$ (Munktell Group, Švédsko)
- Mikropipety (Thermo Scientific, USA)

3.3. Odběr vzorků

Prvním krokem každé analýzy je odběr vzorků, který se musí řídit stejně přísnými pravidly, jako práce v laboratoři, aby mohla být zajištěna spolehlivost výsledků. Odběr vzorků byl plánován a proveden ve shodě s vyhláškami č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě a č. 275/1998 Sb. o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků.

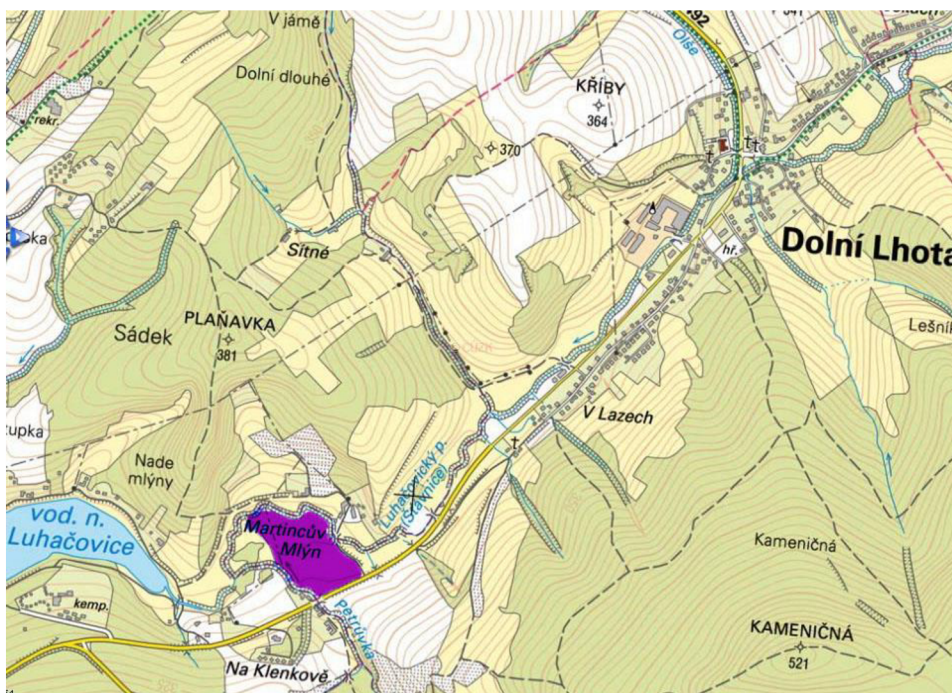
3.3.1. Příprava

Ve fázi přípravy bylo nejprve nutné se podrobně seznámit s celým případem a jednotlivými fázemi aplikace sedimentu. Za tímto účelem byla uskutečněna osobní návštěva Městského úřadu Luhačovice a jednání s Odborem životního prostředí, jehož pracovníci poskytli veřejné dokumenty nutné k označení lokalit pro vzorkování. Na základě veřejných vyhlášek byly označeny konkrétní pozemky, kde došlo k uložení, odstranění a ponechání sedimentů. Vzhledem k podzimnímu průběhu prací se sedimenty na některých pozemcích vyplývajících z vyhlášek byl určen jarní termín vzorkování.

Po získání informací byl sestaven Plán odběru vzorků, který je uveden jako Příloha 1. Na základě cíle stanovení, tj. zjištění obsahu rizikových prvků v půdě, byly vybrány vhodné lokality pro provedení jednotlivých odběrů, byl zvolen vhodný počet směsných a dílčích vzorků a byl sestaven seznam potřebného vybavení.

3.3.2. Lokalita odběru

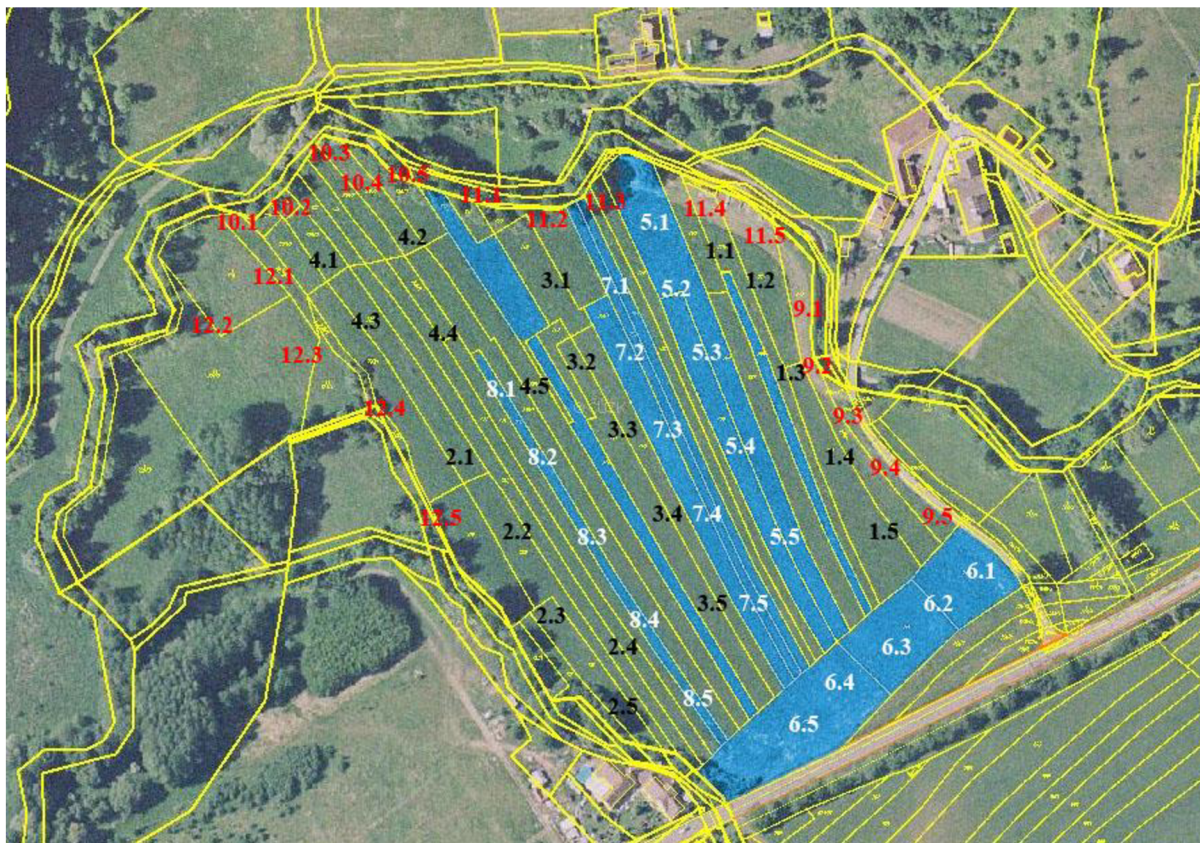
Z lokalit, na které byly uloženy sedimenty, byl jako nejvhodnější vybrán půdní blok 2707/1 „Rovina“ o výměře 5,4 ha v Dolní Lhotě u Luhačovic. Tento půdní blok leží v záplavovém území řeky Šťávnice, která nedaleko od této lokality ústí do Luhačovické přehrady. (43)



Obrázek 10: Půdní blok 2707/1 Rovina (zvýrazněno fialovou barvou)

3.3.3. Postup odběru

Vzorky byly odebírány 5. 4. 2013 mezi 14. a 18. hodinou. Pro odběry byl použit vzorkovací vrták. Dílčí vzorky o hmotnosti 300 – 400 g byly odebírány náhodně. Pět dílčích vzorků z jednoho oddílu půdního bloku tvořilo směsný vzorek o hmotnosti 1,5 - 2 kg. Celkem byly odebrány tři skupiny vzorků. První byla tvořena čtyřmi směsnými vzorky z pozemků, kde byl uložen sediment. Druhou řadu tvořily čtyři směsné vzorky z pozemků, kde byl sediment odstraněn. Poslední skupinu tvořily čtyři vzorky z pozemků, na které sediment uložen nebyl. Konkrétní poloha jednotlivých míst je vyznačena na Obrázku 11.



Obrázek 11: Poloha jednotlivých odběrových míst

Na plánu jsou označeny jednotlivé body odběru dílčích vzorků. První číslice označuje číslo výsledného směsného vzorku. Druhá číslice značí číslo jednotlivého dílčího vzorku. Černě jsou označena odběrová místa na pozemcích s aplikovaným sedimentem. Bílá jsou místa, kde byl sediment odstraněn. Červeně jsou uvedeny odběry vzorků na místech, kde sediment aplikován nebyl. Modře vyznačené plochy jsou souborem pozemků, z nichž bylo nařízeno úplné odstranění sedimentů.



Obrázek 12: Stav lokality v průběhu odběru vzorků



Obrázek 13: Průběh odběru vzorků

3.3.4. Uložení vzorku

Dílčí vzorky byly vzhledem ke zvýšenému obsahu vody ukládány do igelitových pytlů, ve kterých byl následně proveden první krok homogenizace, tedy vytvoření směsného vzorku. Každý pytel byl označen číslem vzorku a datem odběru. S odebranými vzorky bylo co nejméně manipulováno. Odebraný materiál, včetně dokumentace o odběru byl následně převezen do laboratoře k dalšímu zpracování.

3.4. Zpracování vzorků

Po předání vzorku do laboratoře následuje úprava a zpracování vzorku v závislosti na cíli stanovení. Postupy je třeba volit také s ohledem na počet a stav vzorků. Zejména rozhodující je, zda již byla provedena homogenizace a kvartace na místě odběru, případně jak vysoký je obsah vody ve vzorku.

3.4.1. Příprava

Jelikož nebyl vzorek řádně homogenizován na místě odběru, byla prvním krokem v laboratoři vzorků důkladná homogenizace, aby došlo k co nejlepšímu promíchání dílčích vzorků. Vzorky byly přeneseny na filtrační papír a kvartací byla snížena hmotnost vzorku pro další stanovení. Náhodně zvolená čtvrtina každého vzorku byla oddělena a rozprostřena na filtrační papír, kde byla vzhledem k vyššímu obsahu vody sušena dva dny při laboratorní teplotě. Z takto upraveného vzorku byly následně odebrány navážky pro konkrétní stanovení.

3.4.2. Stanovení půdní sušiny

Ke stanovení sušiny byly použity vzorky vysušené za laboratorní teploty. Do předem zvážených Petriho misek byly naváženy 2 g vzorku. Vzorky rozprostřené v tenké rovnoměrné vrstvě byly sušeny 3 hodiny při teplotě 100 °C do dosažení konstantní hmotnosti. Poté byly vzorky přeneseny k chladnutí do exikátoru. Následně byly vzorky zváženy. Z rozdílu hmotností před a po vysušení byly vypočteny obsahy sušiny pro každý vzorek půdy.

3.4.3. Extrakce

Pro účely stanovení rizikových prvků byly pro přípravu vzorků použity tři metody jednorázové extrakce. Pro kyselou extrakci 2M kyselina dusičná, jako komplexotvorné činidlo 0,05M EDTA (Ethylendiamintetraoctová kyselina, Chelaton 2) a roztok soli 1M dusičnanu amonného, který poskytuje výsledky nejlépe korelující s biodostupností. (44) Postupy extrakcí byly převzaty z postupů Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského pro analýzu půd. (45)

3.4.3.1. *Extrakce 2M kyselinou dusičnou*

Principem této metody je extrakce kyselinou dusičnou o koncentraci 1 mol·l⁻¹ za laboratorní teploty.

Z koncentrované kyseliny dusičné byl v odměrné baňce o objemu 1000 ml připraven 2M roztok napipetováním 139 ml do 400 ml destilované vody a doplněním po rysku.

Pro každý vzorek bylo do plastové uzavíratelné nádoby naváženo 5 g suchého vzorku a přidáno 50 ml zředěné kyseliny dusičné. Vzorky byly důkladně ručně protřepány a poté ponechány přes noc při laboratorní teplotě. Následující den byly vzorky opět ručně protřepány a vzniklé suspenze byly třepány 60 minut na mechanické třepačce při rychlosti 200 rpm. Výsledné extrakty byly zfiltrány přes filtrační papír do uzavíratelných nádob a uchovány pro stanovení. Zároveň byly stejným postupem připravovány tři slepé vzorky neobsahující vzorek.

3.4.3.2. *Extrakce 0,05M EDTA*

Pro extrakci bylo připraveno činidlo o koncentraci $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ rozpuštěním 14,6125 g EDTA v destilované vodě a doplněním po rysku v odměrné baňce o objemu 1000 ml.

Vzorky o hmotnosti 5 g byly naváženy do uzavíratelných plastových nádob a po přidání 50 ml extrakčního činidla třepány po dobu 90 minut na třepačce při rychlosti 200 rpm a laboratorní teplotě. Po ukončení extrakce byly vzorky zfiltrány do čistých uzavíratelných nádob a uchovány pro stanovení. Postup pro tuto extrakci byl převzat z (46). Stejným způsobem byly také připravovány tři slepé vzorky.

3.4.3.3. *Extrakce 1M dusičnanem amonným*

Roztok NH_4NO_3 o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 80,0520 g dusičnanu v destilované vodě v odměrné baňce o objemu 1000 ml a doplněním po rysku.

Do uzavíratelných nádobek bylo naváženo po 20 g upraveného půdního vzorku, které byly následně extrahovány 50 ml extrakčního činidla třepáním po dobu 120 minut. Třepání probíhalo při rychlosti 200 rpm a laboratorní teplotě. Po ukončení extrakce byly roztoky ponechány 15 minut v klidu pro usazení vzorku a následně dekantovány na filtr. Zfiltrované vzorky byly okyseleny 0,5 ml koncentrované kyseliny dusičné a uchovány v uzavřených plastových nádobkách. Byly připraveny rovněž tři slepé vzorky.

3.5. Stanovení rtuti metodou AMA

3.5.1. Instrumentace

Stanovení rtuti bylo prováděno na atomovém absorpčním spektrometru AMA-254, firmy Altec, s.r.o.



Obrázek 14: Atomový absorpční spektrometr AMA-254

3.5.2. Postup měření

Přístroj byl zapnut a vyhříván po dobu 20 minut do ustálení teploty peci. V softwaru přístroje na PC byly ovládány další kroky. Nejprve bylo provedeno čištění. Při čištění bylo do lodičky přístroje dávkováno 100 μl vody. Naměřená hodnota absorpance nesmí přesáhnout 0,003.

Následně byl stanoven blank přístroje. Při měření blanku byl režim přístroje nastaven na teplotní program dle Tabulky 7. Při tomto kroku zůstávala lodička prázdná a naměřená hodnota nepřesáhla 0,3 ng Hg.

V dalším kroku bylo nutné ověřit kalibraci. Přístroj obsahuje kalibrační data, která je pouze nutno v rámci regulačního diagramu překontrolovat. To bylo provedeno měřením standardu se známou koncentrací rtuti ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Teplotní program je uveden v Tabulce 7. Stanovená hodnota nesmí překročit skutečnou hodnotu o více než 10 %.

Pro stanovení rtuti v pevném vzorku byla půda navážena na lodičku amalgamátoru a obsah rtuti byl vyhodnocen přístrojem. Navážka vzorku činila 200 μg . Stanovení každého vzorku bylo provedeno třikrát. Režim byl nastaven dle Tabulky 7.

Tabulka 7: Teplotní režimy přístroje AMA 254 (36)

Proces	Sušení [s]	Rozklad [s]	Čekání [s]
Čištění	60	120	45
Blank	60	60	45
Kalibrace	60	120	45
Stanovení vzorků	10	200	50

Po skončení měření a v případě potřeby i během analýzy reálných vzorků bylo opět provedeno čištění. Před vypnutím přístroje a uzavřením přívodu kyslíku bylo nutné nechat pece chladnout alespoň 30 minut.

3.6. Stanovení mědi, niklu a olova metodou F AAS

3.6.1. Instrumentace

Stanovení Cu, Ni a Pb bylo prováděno metodou atomové absorpční spektrometrie s využitím atomizace v plameni na přístroji SpectrAA 30 firmy Varian.



Obrázek 15: Atomový absorpční spektrometr SpectrAA 30

3.6.2. Postup měření

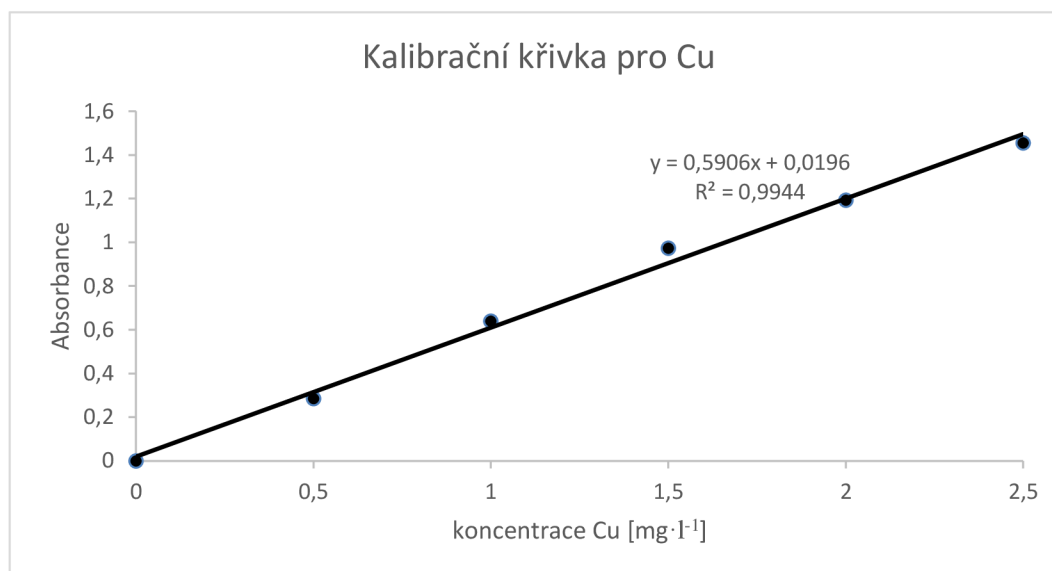
Do přístroje byly umístěny lampy (výbojky s dutou katodou, HCL) pro měření mědi a niklu, byl spuštěn přívod acetylénu a vzduchu a byl zapálen hořák. Poté byly nastaveny parametry měření podle tabulky 8. Roztoky pro měření kalibrační křivky o koncentracích podle tabulky 9 byly připraveny napitětováním vypočtených objemů standardního kalibračních roztoků o koncentraci $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ do odměrné baňky o objemu 25 ml a doplněním po rysku. Tyto roztoky byly postupně proměřeny a byla sestavena kalibrační křivka. Následně byly proměřeny tři řady extraktů vzorků a slepá stanovení jednotlivých extraktů.

Tabulka 8: Nastavení přístroje pro F AAS

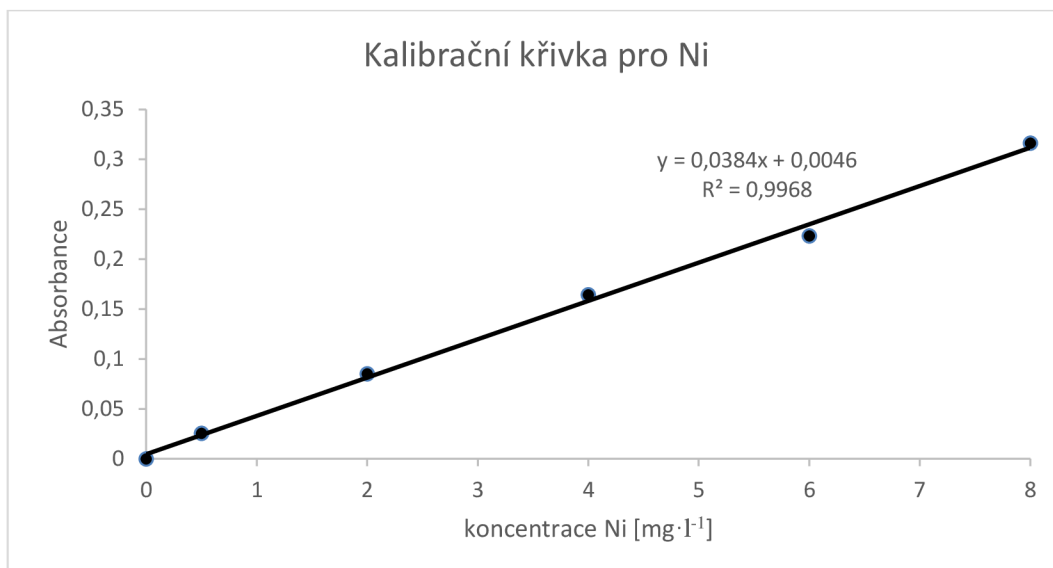
	Cu	Ni	Pb
Vlnová délka	324,8 nm	232 nm	217 nm
Šířka štěrbin	0,5 nm	0,2 nm	1 nm
Proud na lampě	10 mA	15 mA	10 mA
Čistota acetylénu	2,5	2,5	2,5
Tok vzduch	$3,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$	$3,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$	$3,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
Tok acetylénu	$1,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$	$1,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$	$1,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabulka 9: Hodnoty kalibračních roztoků pro kalibrační křivky

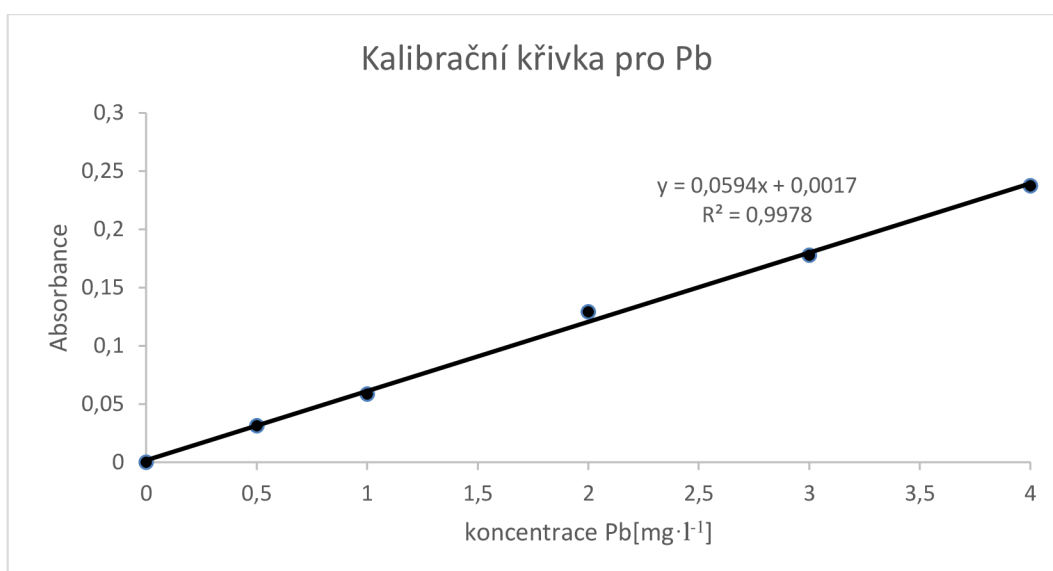
Body kalibrační křivky	Koncentrace Cu [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Koncentrace Ni [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Koncentrace Pb [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
1	0,5	0,5	0,5
2	1	2	1
3	1,5	4	2
4	2	6	3
5	2,5	8	4



Obrázek 16: Kalibrační křivka pro stanovení mědi



Obrázek 17: Kalibrační křivka pro stanovení niklu



Obrázek 18: Kalibrační křivka pro stanovení olova

Z výsledků absorbance slepých roztoků byla stanovena mez detekce a stanovitelnosti pro jednotlivé prvky podle vztahů 3 a 4:

$$LOD = \frac{3 \cdot S_{BL}}{S} \quad (3)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot S_{BL}}{S} \quad (4)$$

kde S_{BL} je směrodatná odchylka signálu slepých vzorků a S je citlivost (směrnice kalibrační křivky).

Tabulka 10: Limity detekce a stanovitelnosti

Prvek	LOD [mg·l ⁻¹]	LOQ [mg·l ⁻¹]
Cu	$6,96 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-1}$
Ni	$8,13 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-1}$
Pb	$3,81 \cdot 10^{-1}$	1,27

3.7. Stanovení kadmia metodou ET AAS

3.7.1. Instrumentace

Stanovení Cd bylo prováděno metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací na přístroji AAS ZEEnit 60 firmy Analytik Jena.



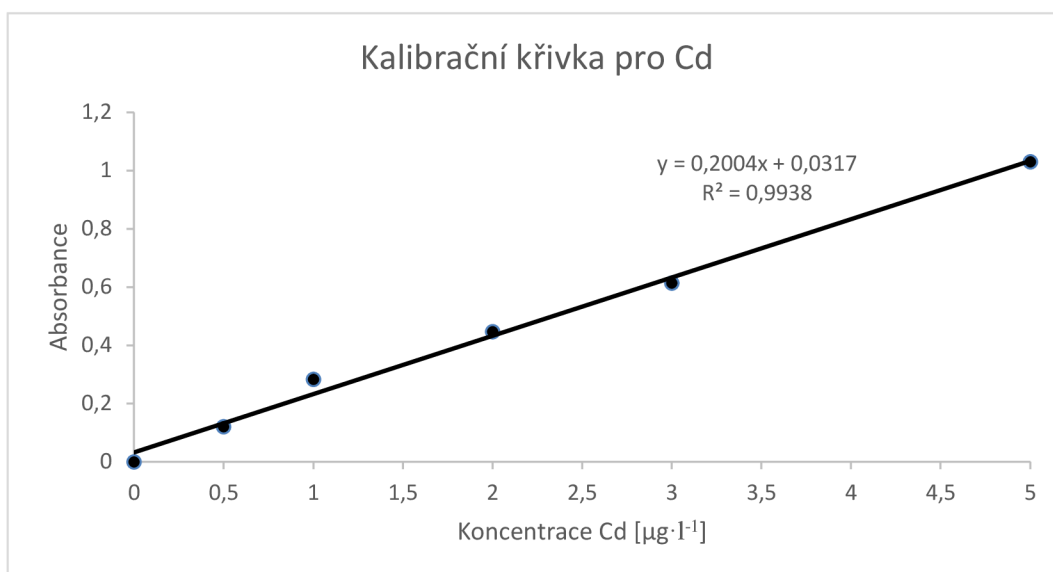
Obrázek 19: Atomový absorpční spektrometr ZEEnit 60

3.7.2. Postup měření

Spektrometr byl nastaven dle dokumentace od výrobce na neoptimálnější parametry stanovení kadmia, které jsou uvedeny v Tabulce 9. Z roztoku standardu o koncentraci $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ byl připraven pracovní standardní roztok o koncentraci $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Z tohoto roztoku byly připraveny kalibrační roztoky o koncentracích 0,5; 1; 2; 3; $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ o objemu 10 ml napipetováním 5, 10, 20, 30 a 50 μl a doplněním po rysku.

Tabulka 11: Nastavení přístroje pro ET AAS

	Cd
Vlnová délka	228,8 nm
Šířka štěrby	0,8 nm
Proud na lampě	3 mA
Teplotní program	sušení: 90/ 105/ 110 °C
	pyrolýza: 500 °C
	atomizace: 1500 °C
	čištění: 2300 °C
Čistota argonu	5,0



Obrázek 20: Kalibrační křivka pro stanovení kadmia

Z výsledků absorbance slepých roztoků byla stanovena mez detekce a stanovitelnosti pro jednotlivé prvky podle vztahů 3 a 4:

Tabulka 122: Limity detekce a stanovitelnosti

Prvek	LOD [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	LOQ [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
Cd	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Stanovení sušiny

Obsah sušiny v jednotlivých vzorcích byl stanoven gravimetricky jako rozdíl navážky vzorku a jeho váhy před a po usušení. Výsledky jsou uvedeny v Obrázku 21.

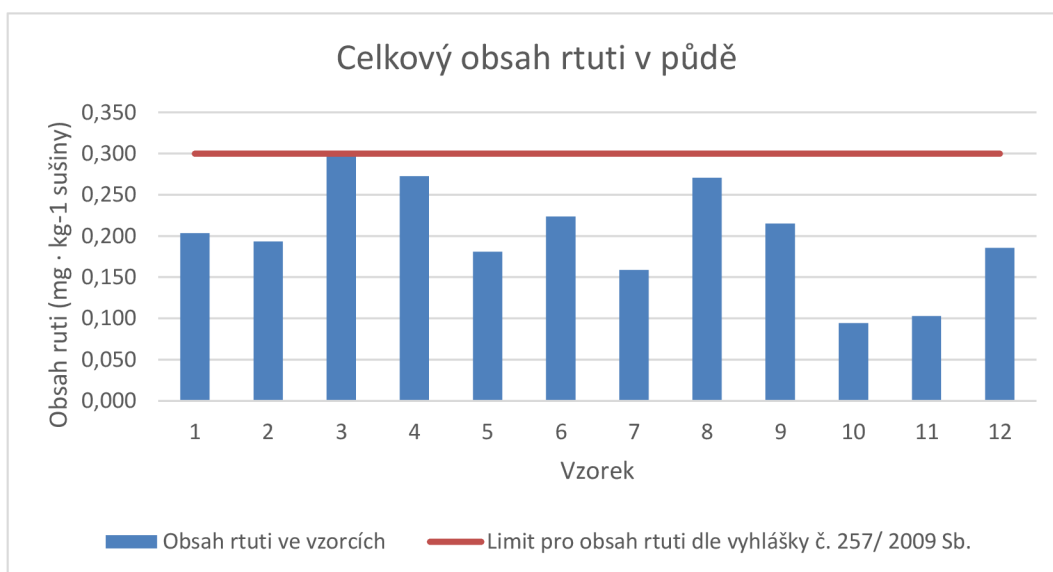
V odebraných vzorcích orné půdy byl gravimetricky stanoven podíl sušiny v rozsahu 90 – 96 %. Veškeré další získané výsledky jsou vztahovány k těmto hodnotám, tj. jsou vztaženy na 1 kg sušiny daného půdního vzorku.



Obrázek 21: Graf obsahu sušiny ve vzorku

4.2. Stanovení obsahu rtuti

Obsah rtuti byl stanovován v pevném vzorku půdy metodou atomové absorpční spektroskopie na přístroji AMA-254. Výsledky jsou zpracovány graficky, viz Obr. 22.



Obrázek 22: Graf obsahu rtuti ve vzorcích půdy

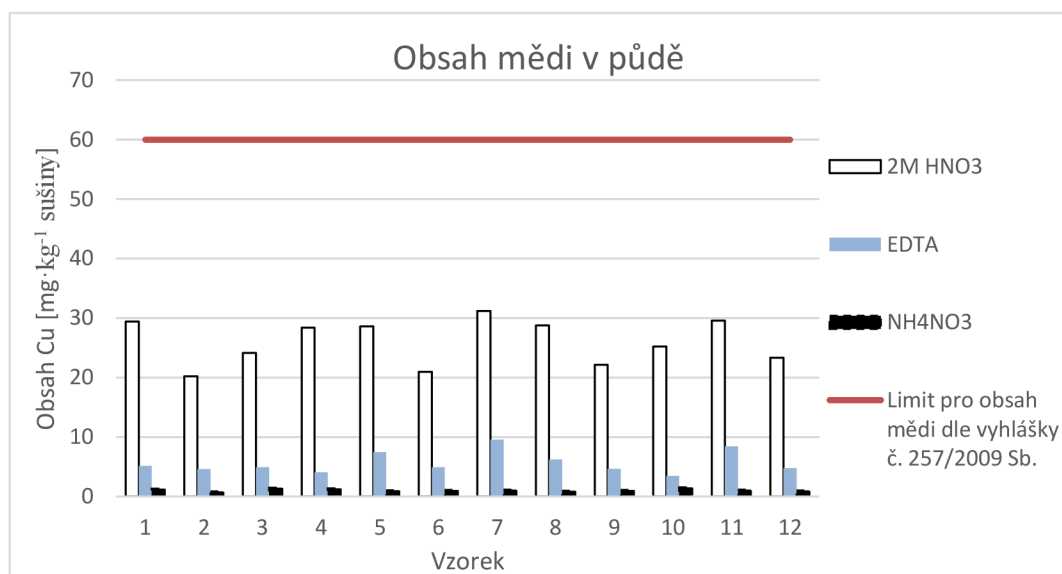
Z grafu je patrné, že všechny odebrané vzorky vyhověly limitu vyhlášky č. 257/2009 Sb., o limitech pro obsah rizikových kovů při aplikaci sedimentu na ornou půdu. Nejnižší hodnoty 0,094 a 0,103 mg rtuti na kilogram sušiny byly zjištěny ve vzorcích 10 a 11. Tyto vzorky byly odebrány z pozemků, na které nebyl sediment aplikován. Naopak nejvyšší výsledky byly nalezeny vzorků 3 a 4 a obsahovaly 0,298 a 0,272 mg rtuti na kilogram sušiny. Oba tyto vzorky byly odebrány na pozemcích, na kterých je umístěn sediment. Zvýšený obsah rtuti byl stanoven také ve vzorku číslo 8. Ačkoliv se jedná o půdu, ze které měl být sediment odstraněn, dosahuje obsah rtuti hodnoty 0,270 mg na kilogram sušiny podobně jako v navezeném sedimentu.

4.3. Výsledky stanovení obsahu mědi, niklu a olova

Obsahy niklu, mědi a olova byly stanoveny ve třech řadách půdních extraktů atomovým absorpčním spektrometrem s plamenovou atomizací SpectrAA 30.

Výsledky stanovení obsahu mědi v půdních vzorcích jsou uvedeny v grafické podobě na Obrázku 23.

Všechny vzorky, v jejichž extraktech byl stanovován obsah mědi, vyhověly limitu, který stanovuje vyhláška o aplikaci sedimentů na zemědělskou půdu č. 257/ 2009 Sb. Nejvyšší hodnota 31,17 mg mědi na kilogram sušiny byla zjištěna ve vzorku číslo 7, který byl odebrán z pozemku, z něhož byl sediment odstraněn. Nejnižší hodnota 20,18 mg na kilogram sušiny byla stanovena ve vzorku 2, který byl odebrán na místě s navezeným sedimentem.

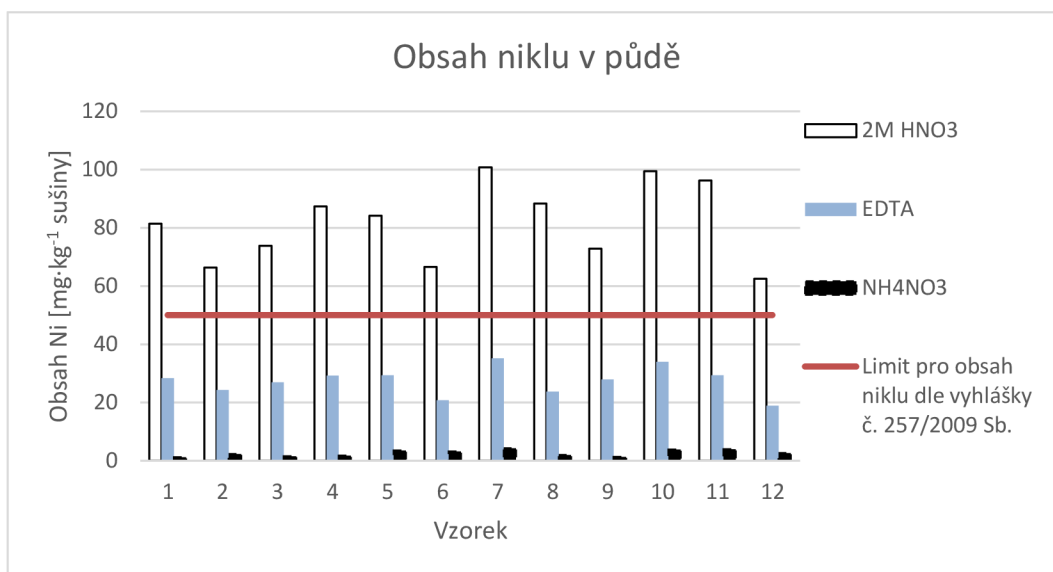


Obrázek 23: Graf obsahu mědi ve vzorcích půdy

Z grafu je patrná různá účinnost extrakčních činidel. Nejúčinnějším z použitých činidel byl 2M roztok kyseliny dusičné, který extrahuje nejvyšší podíl obsažené mědi. Výsledky získané extrakcí komplexotvorným činidlem jsou v případě téměř mědi o řád nižší. Výsledky stanovení extraktu dusičnanem amonným jsou graficky odlišeny, protože se nacházejí pod detekčním limitem měření.

Dalším kovem, který byl předmětem zájmu, byl nikl. Výsledky jeho stanovení metodou F AAS jsou graficky zpracovány na Obrázku 24.

Obsah niklu v analyzovaných půdách výrazně, u některých vzorků i dvojnásobně, překračuje limit určený příslušnou vyhláškou č. 257/2009 Sb. Nejvyšší stanovené hodnoty byly 100,69 a 99,41 mg niklu na kilogram sušiny a byly nalezeny ve vzorcích 7 a 10. První vzorek byl odebrán na půdě po odstranění sedimentu, druhý pochází z pozemků, na něž sediment aplikován nebyl. Nejnižší hodnota byla zjištěna u vzorku číslo 12, pocházejícím z nezatížené půdy. Zde bylo nalezeno 62,44 mg niklu na kilogram sušiny. I tato nejnižší hodnota překračuje zákonný limit pro možnost uložení sedimentu.



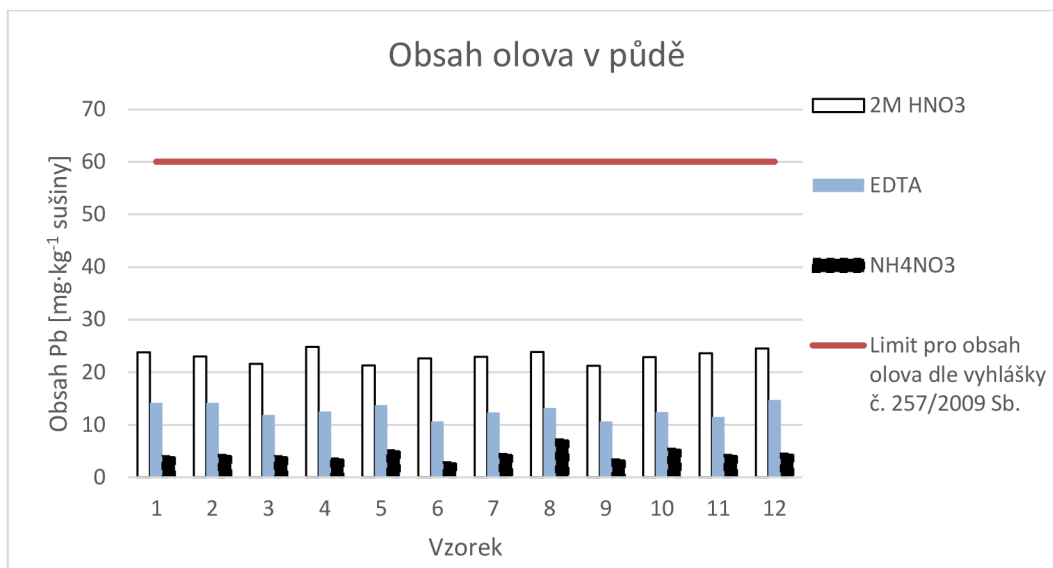
Obrázek 24: Graf obsahu niklu ve vzorcích půdy

Nejúčinnějším extrakčním činidlem je 2M kyselina dusičná. Komplexotvorná EDTA v případě niklu poskytuje hodnoty několikanásobně nižší. Extrakt s použitím dusičnanu amonného opět nedosahuje hodnot detekčního limitu.

Posledním kovem, který mohl být vzhledem k předpokládaným koncentracím obsaženým ve vzorcích stanoven metodou F AAS, bylo olovo. Výsledky obsahu olova jsou graficky zpracovány na Obrázku 25.

Stanovené obsahy olova ve vzorcích nepřekračují limitní hodnoty stanovené příslušnou vyhláškou. Tyto obsahy se pohybují v relativně úzkém intervalu (21,25 – 24,85 mg olova na kilogram sušiny).

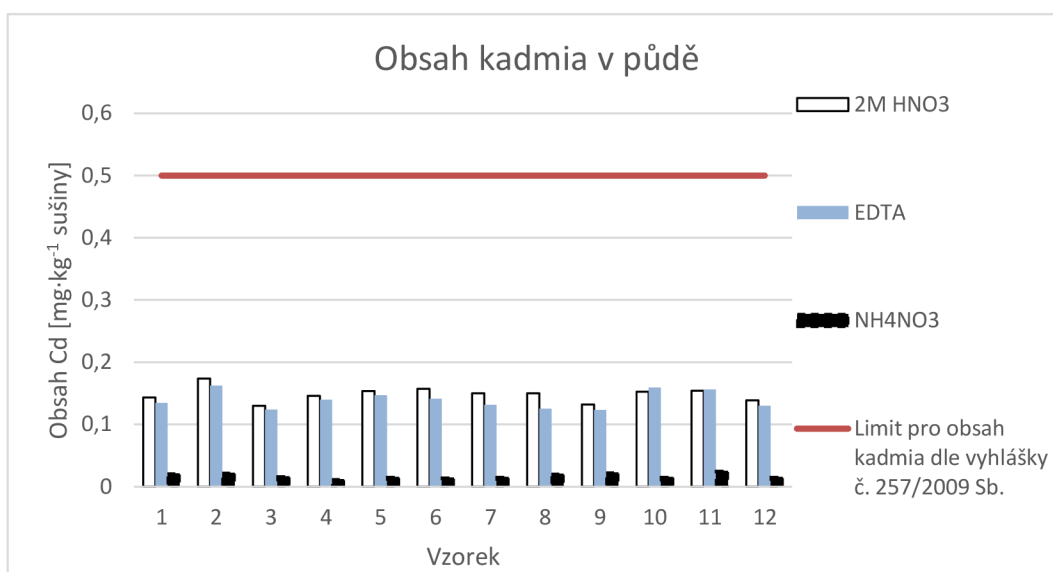
Také v případě olova je extrakčním činidlem s nejvyššími výsledky roztok kyseliny dusičné. Komplexotvorné činidlo EDTA poskytuje výsledky přibližně o polovinu nižší. Hodnoty obsahu olova stanovené v extraktech dusičnanu amonného jsou také v tomto případě pod detekčním limitem měření F AAS.



Obrázek 25: Graf obsahu olova ve vzorcích půdy

4.4. Výsledky stanovení kadmia

Obsah kadmia byl stanoven pomocí atomového absorpčního spektrometru s elektrotermickou atomizací ZEE nit 60.



Obrázek 26: Graf obsahu kadmia ve vzorcích půdy

Obsah kadmia ve vzorcích se pohybuje v rozmezí 0,1 do 0,2 mg na kilogram sušiny a vyhovuje tedy vyhlášce č. 257/2009 Sb. Nejvyšší obsah byl stanoven ve vzorku 2, kde byla zjištěna hodnota 0,17 mg kadmia na kilogram sušiny. Nejnižší hodnota 0,13 miligramů kadmia na kilogram sušiny byla zjištěna ve vzorku číslo 3. Oba tyto vzorky pochází z pozemků s aplikovaným sedimentem.

V případě kadmia je patrné, že 2M kyselina dusičná i EDTA mají podobnou extrakční účinnost. Výsledky extraktů dusičnanem amonným byly i v tomto případě pod mezí detekčního limitu měření.

5. ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá problematikou zúrodnování orné půdy aplikací sedimentů z vodních děl a vlivem tohoto postupu na obsah rizikových prvků v půdě. Konkrétním řešeným problémem je případ, při kterém došlo ke sporu vlastníků půdy, nájemců pozemků a podniku Povodí Moravy. V katastru obce Dolní Lhota u Luhačovic byly na pole soukromých majitelů se souhlasem nájemce navedeny sedimenty vytěžené z blízké Luhačovické přehrady.

Pro odběr vzorků byl zvolen půdní blok Rovina v blízkosti přehrady. V této lokalitě bylo možno nalézt vedle sebe tři typy pozemků, vhodné pro účely této práce. Jednalo se o půdy bez sedimentu, půdy se sedimentem a navíc také pozemky, ze kterých měl být sediment zcela odstraněn. Průběh těchto prací, nařízených MÚ Luhačovice, a průběh správního řízení a soudního sporu provázejícího tento případ měly významný vliv na volbu konkrétního půdního bloku pro odběr vzorků a na termín vzorkování.

Stanovením obsahu mědi ve vzorcích z tohoto půdního bloku bylo zjištěno, že obsah tohoto kovu v půdě nepřekračuje ani v jednom případě vyhláškou povolený limit pro uložení sedimentu na zemědělskou půdu. Výsledky jednotlivých skupin vzorků nevykazují žádný trend, který by ukazoval na změnu zastoupení mědi v půdě způsobenou aplikací sedimentu.

Odlišným případem byl obsah niklu ve zkoumaných vzorcích. Ve všech případech byly překročeny limity obsahu niklu v půdách a aplikovaných sedimentech. Ani v této skupině stanovení není patrný trend, který by naznačoval možné zhoršení parametrů půdy vlivem aplikací sedimentu. Z vysokých hodnot obsahu niklu ve vzorcích půdy bez aplikace sedimentu je možno potvrdit domněnku, že dotčené pozemky se nachází v lokalitě s přirozeně zvýšeným obsahem tohoto kovu v půdě způsobeným geogenními vlivy. Nadlimitní obsah niklu v půdách s aplikovaným sedimentem odpovídá pravděpodobně blízkosti přehrady, z níž byl vytěžen a do níž se nikl dostával splachy z polí, které se nacházejí v záplavovém území řeky Šťávnice, jediného přítoku Luhačovické nádrže.

Výsledky stanovení olova a kadmia shodně ukazují, že obsah těchto kovů v půdě je několikanásobně nižší, než udávají limity stanovené vyhláškou č. 257/2009 Sb. Obsah obou těchto kovů je ve všech vzorcích téměř konstantní, což naznačuje, že se jedná o přirozený výskyt olova a kadmia v půdě v celé lokalitě.

Extrakce všech vzorků byly prováděny zároveň třemi extrakčními činidly. Nejvyšší účinnost extrakce měl ve všech případech roztok 2M kyseliny dusičné, která je silným extrakčním činidlem. Při jejím použití dochází k extrakci významného podílu z celkového obsahu kovů ze vzorku. Extrakční roztok komplexotvorné EDTA poskytoval výsledky nižší než při extrakci HNO₃. V případě mědi a niklu byly rozdíly obsahu kovů v jednotlivých extraktech řádové. U olova je obsah v extraktu EDTA přibližně o polovinu nižší než v extraktu kyseliny dusičné. Kadmium se je na rozdíl od ostatních stanovovaných kovů přítomno v půdě ve formě, která může tvořit komplexy s EDTA, a proto se účinnost extrakce roztokem EDTA blíží extrakci roztokem kyseliny dusičné. Nejnižší výsledky obsahu zkoumaných kovů ve vzorcích poskytoval roztok dusičnanu amonného, který by měl extrahovat pouze mobilní biodostupné formy.

Ze získaných výsledků nelze potvrdit domněnku o zvýšení obsahu rizikových kovů v půdách v důsledku aplikace vytěžených sedimentů. Zároveň výsledky potvrzují rozhodnutí Městského úřadu Luhačovice a Krajského úřadu Zlínského kraje, které v souladu s příslušným zákonem povolení k aplikaci sedimentů udělily. Na základě místního šetření při odběru půdy je však možné doporučit stanovení obsahu organických látek a především prověřit způsob aplikace a následného odstraňování sedimentu s ohledem na agronomické využití a vlastnosti půdy. Vhodné je také posoudit správnost formulace zákona č. 334/1992Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu, který povoluje aplikaci sedimentů se souhlasem nájemce i přes odpor vlastníka pozemku.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. HAUPTMAN, I., Z. KUKAL, K. POŠMOURNÝ. *Půda v České republice*. Praha : Ministerstvo životního prostředí ČR, Ministerstvo zemědělství ČR, 2009. 80-903482-4-6.
2. KOČÁREK, E., T. NOVÁK, J. RICHTEROVÁ. *Geologie všeobecná, historická a regionální*. Praha : Technická literatura, 1967. str. 432. 507-23-856.
3. ŠIMEK, Miroslav. *Základy nauky o půdě 4: Degradace půdy*. České Budějovice : Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, 2004. Z80-7040-667-4.
4. NĚMEČEK, Jan. Taxonomický klasifikační systém půd ČR. [Online] 2001. [Citace: 15. 12 2012.] <http://klasifikace.pedologie.czu.cz/>.
5. LAL, R. Soil quality and sustainability. R., Blum, W.H., Valentine, C., Stewart, B.A. Lal. *Methods for assessment of soil degradation*. Boca Raton : CRC Press, 1998, stránky 17 - 30.
6. *Report from the United Nations Conference on the Human Environment*. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Stockholm : United Nations, 1972.
7. BLUM, W.E.H., A. A. SANTELISES. A concept of sustainability and resilience based on soil functions: the role of ISSS in promoting sustainable land use. Editor D.J., Szabolcs, I. Greenland. *Soil resilience and sustainable land use*. Wallingford : CAB International, 1994, stránky 535 – 542.
8. HASLBACH, J., R. VACULÍK. *Půdoznalství*. Praha : Státní pedagogické nakladatelství, 1976. str. 182.
9. ELLIOTT, L.F., J.M. LYNCH. Biodiversity and soil resilience. Editor D.J., Szabolcs, I. Greenland. *Soil resilience and sustainable land use*. Wallingford : CAB International, 1994, stránky 353-364.
10. SZABOLCS, I. The concept of soil resilience. Editor D.J., Szabolcs, I. Greenland. *Soil resilience and sustainable land use*. Wallingford : CAB International, 1994, stránky 33 - 39.
11. HOLOUBEK, Ivan. Chemie životního prostředí III: Studijní podpora ke kurzu. [Online] 2010. <http://www.recetox-education.cz/index.php?vyuka=profily-predmetu&predmet=16>.
12. BRILS, J. Sediment monitoring and the european Water Framework Directive. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*. 2008, Sv. 44, 3, stránky 218 - 223.
13. MARTIN, L. R. *Regional sediment management: background and overview of initial implementation*. Alexandria : US Army Corps of Engineers, Institute for Water resources, 2002.
14. *SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2000/60/ES*. EVROPSKÝ PARLAMENT A RADA EVROPSKÉ UNIE. Brusel : Vydavatelství Evropské unie, 2000, Úřední věstník Evropské unie, Sv. 5, stránky 275 - 346. 1977-0626.
15. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Ministerstvo životního prostředí. *Půda*. [Online] 2008. [Citace: 15. 12 2012.] <http://www.mzp.cz/cz/puda>.
16. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Vyhláška č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu*. Praha : Ministerstvo životního prostředí, 1994.
17. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Systém evidence kontaminovaných míst. *Statistiky*. [Online] 2010. [Citace: 15. 12 2012.] <http://info.sekm.cz/statistiky>.
18. HORÁK, J., I. LINHART, P. KLUSOŇ. *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. Praha : VŠCHT v Praze, 2004. 978-80-7080-548-0.
19. VÝZKUMNÝ ÚSTAV ROSTLINNÉ VÝROBY, v. v. i. Rizika kovů v půdě v agroekosystémech v ČR. *Vědecký výbor fyto-sanitární a životního prostředí*. [Online] 2007. [Citace: 15. 12 2012.] <http://www.phyto-sanitary.org/project.php?idp=88>.

20. MINISTRY OF THE ENVIRONMENT. Minamata disease Q&A. *National Institute for Minamata Disease*. [Online] [Citace: 19. 03 2013.] <http://www.nimd.go.jp/english/index.html>.
21. TOYAMA PREFECTURE. About the Itai-itai Disease. *Toyama Prefectural Itai-itai Disease Museum*. [Online] [Citace: 19. 03 2013.] <http://itaiitai-dis.jp/lang/english/disease/index.html>.
22. CASAS, J. S. a J. Sordo. *Lead: Chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*. Amsterdam : Elsevier, 2006. 0-444-52945-4.
23. PROKEŠ, Jaroslav. *Úvod do toxikologie*. Praha : Univerzita Karlova v Praze, 1991. str. 84.
24. CSAGOLY, Paul. *The Cyanide Spill at Baia Mare, Romania: Before, during and after*. Szentendre : United Nations Environment Programme, 2000.
25. TICHÝ, Miloň. *Toxikologie pro chemiky: Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. Praha : Univerzita Karlova v Praze, 2004. str. 119. 80-246-0566-X.
26. HNUTÍ STOP TALVIVAARA. Stop Talvivaara! *For the lakes and rivers*. [Online] 2012. [Citace: 23. 03 2013.] <http://www.stoptalvivaara.org/fi/newsstream.html>.
27. ČSN 01 5110. *Vzorkování materiálů. Základní ustanovení*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1974. str. 88.
28. MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ. *Vyhláška 275/1998 Sb. o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků*. Praha : Ministerstvo zemědělství ČR, 1998.
29. SOMMER, LUMÍR. *Základy analytické chemie II*. Brno : VUTIUM, 2000. str. 347.
30. GELDERMAN, R. H. a A. P. MALLARINO. Soil Sample Preparation. Editor J. R. Brown. *Recommended Chemical Soil Test Procedures*. Missouri : NCR - 13, 1998, str. 72.
31. RAURET, Gemma. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*. 1998, Sv. 46, 3, stránky 449-455.
32. URE, A. M., PH. QUEVAUVILLER, H. MUTAU, B. GRIEPINK. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of the extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1993, 51, stránky 135 - 151.
33. POPL, M. a J. FÄHNRIK. *Analytická chemie životního prostředí*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. str. 218. 80-7080-336-3.
34. ČERNOHORSKÝ, T. a P. JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1997. str. 218.
35. KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektrometrie*. Brno : Masarykova univerzita v Brně, 2000. str. 84.
36. MOOS, Martin. Stanovení rtuti pomocí AMA 254 . *Návod k praktiku z enviromentální analýzy*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2009.
37. SZÁKOVÁ, J., D. KOLIHOVÁ, D. MIHOLOVÁ a P. MADER. Single-Purpose Atomic Absorption Spectrometer AMA-254 for Mercury Determination and its Performance in Analysis for Mercury Determination and its Performance in Analysis. *Chemical Papers*. 2004, Sv. 58, 5, stránky 311 - 315.
38. PUKLOVÁ, V. a kol. The mercury burden of the Czech population: An integrated approach. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2010, Sv. 213, 4, stránky 243 - 251.
39. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů*. Praha : Ministerstvo životního prostředí, 2001.

40. MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ. *Vyhláška č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě*. Praha : Ministerstvo zemědělství, 2009.
41. LUHAČOVICE.CZ. Luhačovická nádrž prošla i s okolím kompletní rekonstrukcí. *Luhačovice.cz, Oficiální průvodce lázeňským městem*. [Online] 13. 03 2013. [Citace: 01. 04 2013.] <http://www.luhacovice.cz/26294n-luhacovicka-nadrz-prosla-i-s-okolim-kompletni-rekonstrukci>.
42. MINISTERSTVO ZEMĚDĚLSTVÍ. *Zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd*. Praha : Ministerstvo zemědělství, 1998.
43. Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i. *Prohlížečka záplavových území*. Praha : VÚV TGM, v. v. i., 2011.
44. GUPTA, S. K., C. ATEN. Comparison and the evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1993, 51.
45. ZBÍRAL, Jiří a kol. *Analýza půd II: Jednotné pracovní postupy*. Brno : ÚKZÚZ, Národní referenční laboratoř,, 2011. str. 224.
46. LO, I. a X. Y. YANG. EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1999, 109, stránky 219 - 236.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AMA	Advanced Mercury Analyzer, Pokročilý analyzátor mědi
F AAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry, Plamenová atomová absorpční spektrometrie
ET AAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
AES	Atomic Emission Spectrometry, atomová emisní spektrometrie
HCL	Hollow Cathode Lamp, výbojka s dutou katodou
M	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
PTFE	Polytetrafluoroethylene, Polytetrafluorethylen
WFD	Water Framework Directive, rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky

8. SEZNAMY OBRÁZKŮ A TABULEK

8.1. Seznam obrázků:

Obrázek 1: Složky prostředí (převzato z (11))	11
Obrázek 2: Distribuce polutantů v půdě (převzato z (11)).....	15
Obrázek 3: Obecné schéma spektrometru (převzato z (34))	25
Obrázek 4: Konstrukce hořáku pro F-AAS (převzato z (29)).....	27
Obrázek 5: Schéma spektrometru pro ET-AAS (HGA Perkin - Elmer), převzato z (35).....	27
Obrázek 6: Schéma jednopaprskového (a) a dvoupaprskového (b) spektrometru pro F-AAS (převzato z (34))	27
Obrázek 7: Schéma spektrometru AMA 254 (převzato z (38))	28
Obrázek 8: Území, kterého se případ týká (zdroj: Odbor životního prostředí MÚ Luhačovice)	30
Obrázek 9: Konkrétní půdní bloky, na které byl sediment aplikován (zdroj: Příloha č. 2: Rozhodnutí MÚ Luhačovice).....	31
Obrázek 10: Půdní blok 2707/1 Rovina (zvýrazněno fialovou barvou).....	34
Obrázek 11: Poloha jednotlivých odběrových míst	35
Obrázek 12: Stav lokality v průběhu odběru vzorků.....	36
Obrázek 13: Průběh odběru vzorků.....	36
Obrázek 14: Atomový absorpční spektrometr AMA-254.....	38
Obrázek 15: Atomový absorpční spektrometr SpectrAA 30	39
Obrázek 16: Kalibrační křivka pro stanovení mědi	40
Obrázek 17: Kalibrační křivka pro stanovení niklu	41
Obrázek 18: Kalibrační křivka pro stanovení olova.....	41
Obrázek 19: Atomový absorpční spektrometr ZEE nit 60	42
Obrázek 20: Kalibrační křivka pro stanovení kadmia	43

Obrázek 21: Graf obsahu sušiny ve vzorku	44
Obrázek 22: Graf obsahu rtuti ve vzorcích půdy	44
Obrázek 23: Graf obsahu mědi ve vzorcích půdy	45
Obrázek 24: Graf obsahu niklu ve vzorcích půdy	46
Obrázek 25: Graf obsahu olova ve vzorcích půdy	47
Obrázek 26: Graf obsahu kadmia ve vzorcích půdy	47

8.2. Seznam tabulek:

Tabulka 1: Limity pro obsah rizikových prvků v půdách dle (16).....	13
Tabulka 2: Nejčastější metody jednorázové extrakce (převzato z (31))	22
Tabulka 3: Nejčastější extrakční činidla využívaná v sekvenčních metodách (převzato z (31))	23
.....	23
Tabulka 4: Schéma sekvenční extrakce (převzato z (32)).....	23
Tabulka 5: Standardizované metody extrakce v některých Evropských zemích (převzato z (31))	24
.....	24
Tabulka 6: Limitní hodnoty dle vyhlášky č. 257/2009 Sb. (40).....	29
Tabulka 7: Teplotní režimy přístroje AMA 254 (36).....	39
Tabulka 8: Nastavení přístroje pro F AAS	40
Tabulka 9: Hodnoty kalibračních roztoků pro kalibrační křivky	40
Tabulka 10: Limity detekce a stanovitelnosti	41
Tabulka 11: Nastavení přístroje pro ET AAS	42
Tabulka 12: Limity detekce a stanovitelnosti	43

9. SEZNAM PŘÍLOH

1) Plán odběru vzorků

- Přílohy na CD

- 2) Rozhodnutí Městského úřadu Luhačovice o možnosti uložení sedimentů ze dne 8. 6. 2011
- 3) Rozhodnutí Krajského úřadu Zlínského kraje ze dne 19. 8. 2011
- 4) Rozhodnutí Městského úřadu Luhačovice o odstranění zjištěných závad ze dne 6. 6. 2012
- 5) Fotodokumentace odběrů

PŘÍLOHA 1

PLÁN ODBĚRU VZORKŮ

Půdní blok č. 2707/ 1 v K. Ú. Dolní Lhota

Zpracoval: Bc. Pavla Kratěnová
Palackého třída 108
612 00 Brno

Určeno pro: Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/ 118
612 00 Brno

V Brně dne 2. 4. 2012

Úvod

Následující plán vzorkování byl vypracován na základě zadání diplomové práce „Zhodnocení vlivu aplikace vytěžených sedimentů z vodního díla Luhačovice na obsah rizikových prvků v orné půdě“.

Účelem dokumentu je definovat věcný i časový program pro zjištění obsahu rizikových prvků v zemědělské půdě po aplikaci sedimentu na pozemcích ve skupině č. 1, po odstranění sedimentu na pozemcích ve skupině č. 2 a bez aplikovaného sedimentu na pozemcích ve skupině č. 3 v k.ú. Dolní Lhota z lokality vodní nádrže Luhačovice.

Zjištění obsahu rizikových prvků v zemědělské půdě

Stanoveno dokumentem: vyhláška MŽP č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě

Místo odběru vzorku:

3 skupiny odběrových míst v půdním bloku 2707/ 1

1. pozemky parc. č. 714, 752, 755, 737, 715, 742, 751/ 1, 744, 760, 764, 713/ 1, 768 (Obrázek č. 2)
2. pozemky parc. č. 721, 727, 720/ 2, 728/ 2, 731, 732, 735/ 2, 738/ 2, 739/ 2, 728/ 1, 735/ 1, 720/ 1, 751/ 4, 733, 734, 738/ 1, 739/ 1, 719, 729, 730, 716/ 1, 717, 718, 741, 750, 749, 746, 747, 748, 759, 756, 766, 767, 770/ 1, 772, 771, 773, 774/ 2 a 774/ 1 (Obrázek č. 3)
3. pozemky parc. č. 751/ 7, 751/ 8, 722/ 2, 722/ 1, 726, 724/ 2

Způsob odběru vzorku:

Z každé skupiny pozemků budou odebrány čtyři směsné vzorky, vzniklé smícháním po odběru 5 - 10 dílčích vzorků, reprezentujících celou plochu půdního bloku. Odběr dílčích vzorků bude proveden metodou namátkového vzorkování. Každý dílčí vzorek bude mít hmotnost cca 0,5 kg a výsledný směsný vzorek bude zmenšen na velikost cca. 3 – 5 kg. Vzorek bude následně upraven rozdrčením větších částic, použita bude frakce pod 2 mm, s tím, že vzorek bude důkladně homogenizován.

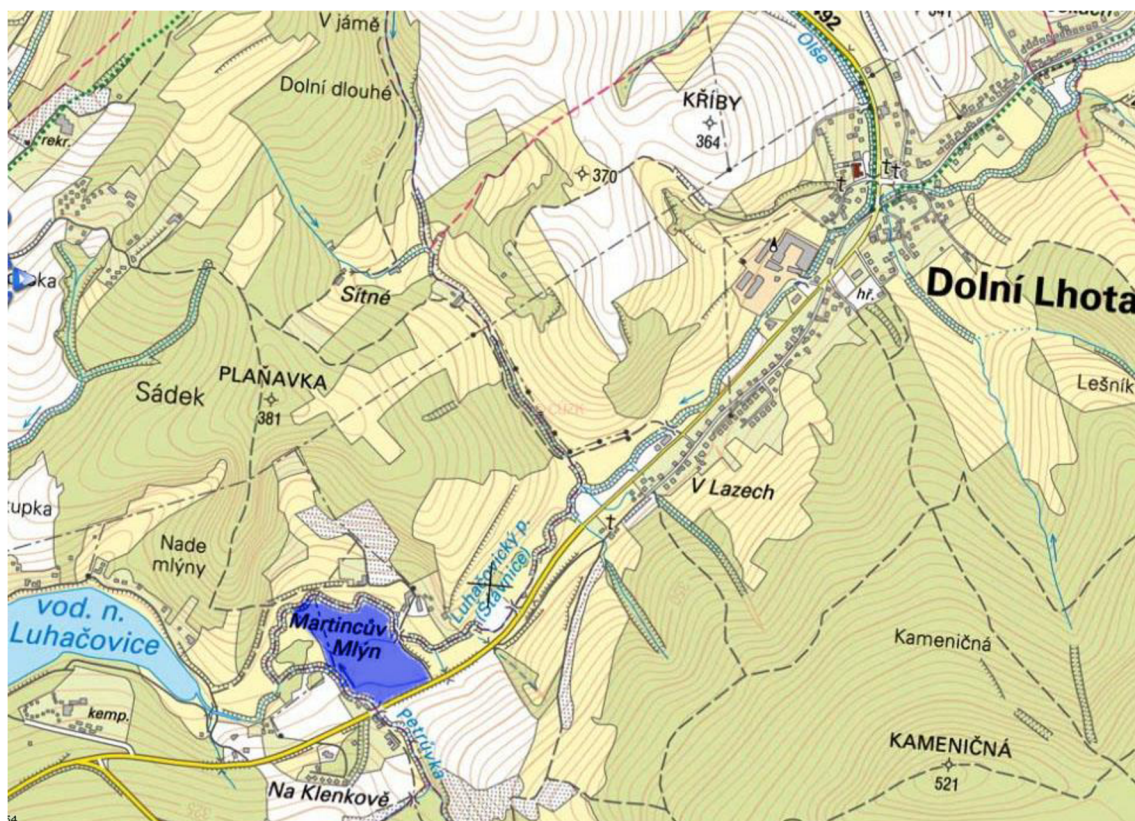
Termín: 5. 4. 2013

Sledované parametry: Vybrané parametry dle přílohy č. 3 vyhlášky MŽP č. 257/ 2009 Sb. (těžké kovy).

Předání do laboratoře: Vzorky budou neprodleně předány do laboratoře Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně.

Výstup: Diplomová práce.

Poloha místa odběru vzorků, k. ú. Dolní Lhota



Obrázek 1: Půdní blok 2707/1



Obrázek 2: Pozemky, ze kterých byl sediment kompletně odstraněn



Obrázek 3: Pozemky, ze kterých byly sedimenty odstraněny částečně