

**Ústřední kontrolní a zkušební ústav
zemědělský**

Odbor agrochemie, půdy a výživy rostlin

BULLETIN

Odboru agrochemie, půdy a výživy rostlin

Ročník XIII., číslo 4 / 2005

Brno 2005

Čtvrté číslo XIII. ročníku bulletinu odboru agrochemie, půdy a výživy rostlin je zaměřeno převážně na rizikové prvky, jen v předposledním příspěvku je krátký souhrn týkající se polychlorovaných bifenyly. První dva články jsou zaměřeny na těžké kovy jednak v půdách ekozemědělců, dále na obsahy rizikových prvků v zemědělských plodinách. Další příspěvek navazuje již na informace dříve v bulletinu publikované a týká se zinku, tentokrát s využitím vzorků ze stacionářů. Ve čtvrtém příspěvku jsou hodnoceny rybníční sedimenty dle obsahu živin, rizikových prvků a látek. Pátý článek se podrobně zabývá rtutí z hlediska její vyluhovatelnosti a biodostupnosti z kontaminované půdy a sedimentů. V posledním příspěvku je uveden nový pohled při hodnocení kalů z ČOV s využitím testu toxicity.

Obsah

ING. LENKA PRÁŠKOVÁ _____ ÚKZÚZ, OAPVR Brno	4
--	---

Monitoring rostlinné produkce

ING. LADISLAV KUBÍK, PH.D. _____ ÚKZÚZ, OAPVR Brno	11
---	----

Výsledky sledování rizikových prvků v půdách ekologických zemědělců

ING. MIROSLAV FLORIÁN _____ ÚKZÚZ, OAPVR Brno	25
--	----

Ověření přístupnosti zinku rostlinám v závislosti na jeho formě v půdě

ING. KAREL PROVAZNÍK, ING. KAREL BERÁNEK _____ ÚKZÚZ, OAPVR Havl. Brod	30
---	----

Hodnocení rybníčních sedimentů

VLASTA ŠTEFANIDESOVÁ, MARTINA MALCHARKOVÁ _____ Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská- Technická univerzita, Ostrava - Poruba	33
--	----

Vyluhovatelnost a biodostupnost rtuti z půdy a sedimentu

ING. JAN ŠNEJD _____ ÚKZÚZ, OAPVR Planá nad Lužnicí	59
--	----

Polychlorované bifenylly - PCB

ING. KAREL PETRÁŠEK _____ ÚKZÚZ, OAPVR Plzeň	64
---	----

Možnosti využití toxikologických testů při kontrole kvality kalů z ČOV.

Monitoring rostlinné produkce

Lenka Prašková, ÚKZÚZ Brno

Úvod

Na vybraném souboru 52 pozorovacích ploch (PP) na zemědělské půdě jsou odebírány pěstované rostliny za účelem sledování kontaminace produktů pro výrobu krmiv a potravin rizikovými prvky. Odběry probíhají každoročně od roku 1997 na 27 plochách v subsystému kontaminovaných území (plochy s nadlimitním obsahem rizikových prvků v půdě podle vyhlášky č. 13/1994 Sb.) a na 25 plochách v subsystému základním.

Metodika

Z každé plochy je před nebo při sklizni odebírán jeden směsný vzorek z hlavního a jeden z vedlejšího produktu pěstovaných rostlin. Celková hmotnost směsného vzorku musí být taková, aby se po vysušení získalo minimálně 300 gramů materiálu. Odběr vzorků se provádí čistým nerezovým nožem nebo nůžkami. Nadzemní části rostlin se neomývají, u podzemních se provede omytí od zeminy, poslední opláchnutí je destilovanou vodou. Vzorky jsou po odběru označeny a usušeny na vzduchu.

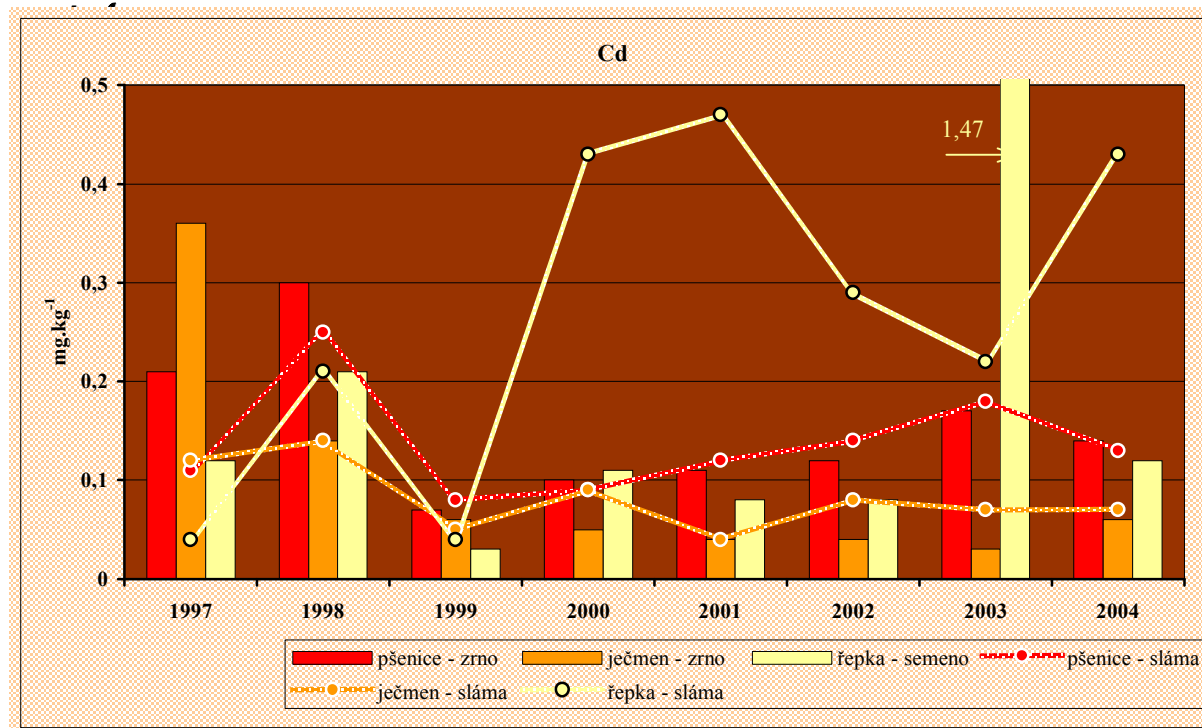
V laboratoři je stanovena sušina (při 105 °C) a celkové obsahy rizikových prvků As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn, které jsou hodnoceny v návaznosti na limity uvedené v platných vyhláškách. Výsledky byly hodnoceny podle vyhlášek pro potraviny – vyhl. č. 298/1997 Sb. a 53/2002 Sb. ve znění pozdějších předpisů a vyhl. č. 305/2004 Sb., kterou se stanoví druhy kontaminujících a toxikologicky významných látek a jejich přípustné množství v potravinách. Pro krmiva – vyhl. č. 194/1996 Sb. ve znění pozdějších předpisů.

Výsledky

Průměrné hodnoty rizikových prvků v mg.kg^{-1} sušiny v plodinách na 52 PP za sledované roky 1997 – 2004 jsou vypsány v *tabulce 1*. K jednotlivým plodinám je uveden počet odebraných vzorků. Nejvíce vzorků bylo odebráno z trvalých travních porostů – TTP (109 vzorků zelené hmoty – 1. + 2. seč), pšenice (108 vzorků zrna a 107 vzorků slámy) a ječmene (51 vzorků zrna a stejný počet vzorků slámy). Od roku 2003 jsou v databázi výsledků rozlišovány u pšenice, ječmene a řepky formy jarní a ozimé. Prozatím je soubor odebraných vzorků jednotlivých forem velmi malý, aby bylo možné určit náchylnost forem ke kumulaci rizikových prvků.

Z *grafu 1* je patrné, že průměrný obsah kadmia se v hlavním produktu pšenice, ječmene, řepky a ve slámě pšenice a ječmene od roku 1999 pohyboval do $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Vyhláška č. 305/2004 Sb. udává limit pro obiloviny kromě pšeničných zrn $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pro pšeničná zrna $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. V porovnání s ječmenem zrna pšenice vykazují přibližně dvakrát vyšší obsah kadmia, který však limitní hodnotu od roku 1999 nepřekročil. Pro krmiva je podle vyhlášky č. 184/2004 Sb. limitní hodnota u krmných surovin rostlinného původu pro kadmium 1 mg.kg^{-1} . Sláma, zrno i semeno všech tří plodin je hluboko pod tímto limitem. Zvýšený obsah v případě semen řepky v roce 2003 je patrně způsoben malým souborem dat.

Graf 1 Průměrné obsahy kadmia v pšenici, ječmeni a řepce v letech 1997 - 2004.



Tab. 1 Průměrné hodnoty obsahu rizikových prvků v plodinách. odběry 1997 – 2004. v mg.kg⁻¹ sušiny

Typ rostlinného materiálu	Počet vzorků	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	V	Zn
bob - sláma	1	< 0,02	< 0,02	0,05	0,19	0,18	10,10	0,005	0,50	1,20	0,20	0,24	27,20
brambory - hlízy	14	0,06	< 0,02	0,07	0,11	0,19	4,36	0,007	0,23	0,61	0,24	0,19	14,89
brambory - nať	6	0,46	0,02	1,02	0,90	4,28	17,46	0,038	0,41	2,54	2,41	2,51	49,63
hořčice - sláma	1	0,04	< 0,02	0,37	< 0,1	0,10	5,10	0,010	1,40	< 0,2	0,30	< 0,1	33,40
hořčice - píče	1	0,53	< 0,02	0,49	0,20	1,32	8,24	0,145	1,50	1,20	0,70	0,54	196,00
hrách - semeno (zelené)	2	< 0,02	< 0,02	0,05	0,11	0,11	7,77	0,004	2,40	1,30	< 0,2	< 0,1	31,35
hrách - semeno (žluté)	7	0,08	< 0,02	0,03	< 0,1	0,25	8,06	0,004	2,27	2,19	< 0,2	0,15	45,23
hrách - sláma	8	0,46	0,02	0,08	0,18	0,78	3,82	0,013	0,72	1,23	0,40	0,32	21,80
chmel - hlávky (šišky)	5	0,18	< 0,02	0,08	< 0,1	0,36	1136,80	0,023	0,26	0,84	0,96	0,19	65,26
chmel - celá rostlina	16	0,31	< 0,02	0,22	0,11	0,43	639,84	0,025	0,35	1,19	0,63	0,25	30,94
ječmen - zrno	31	0,08	< 0,02	0,12	< 0,1	0,15	4,31	0,003	0,41	0,22	< 0,2	0,12	31,90
ječmen - sláma	40	0,21	0,02	0,08	0,12	0,46	3,16	0,014	0,55	0,51	0,54	0,40	17,65
ječmen jarní - zrno	11	0,13	< 0,02	0,04	< 0,1	0,25	3,74	0,003	0,55	0,35	0,35	0,15	35,16
ječmen jarní - sláma	11	0,47	< 0,02	0,07	0,11	1,68	3,09	0,015	0,92	1,24	3,91	0,34	18,44
ječmen ozimý - zrno	4	0,12	< 0,02	0,07	0,43	0,22	4,53	0,003	0,48	0,23	0,33	< 0,1	32,15
ječmen ozimý - sláma	4	0,25	< 0,02	0,08	1,19	0,71	2,89	0,019	0,68	0,93	0,30	0,14	17,67
jetel (1. seč)	9	0,31	< 0,02	0,06	0,11	0,29	8,81	0,020	0,83	1,16	0,41	0,24	27,36
jetel (2. seč)	2	< 0,02	< 0,02	0,07	0,10	0,12	14,00	0,021	0,35	2,20	0,35	0,11	29,65
jetel (3. seč)	1	< 0,02	< 0,02	0,05	< 0,1	0,19	8,26	0,010	0,50	0,80	0,40	< 0,1	24,90
jetelotravní směska - (1. seč)	3	0,16	0,02	0,22	0,20	1,87	8,14	0,038	0,53	3,40	1,13	0,51	27,83
jetelotravní směska (2. seč)	2	0,09	0,02	0,06	0,24	1,09	12,00	0,025	0,40	2,05	3,15	0,44	32,90
kmín 2. vegetační rok - nažky	1	0,50	< 0,02	0,05	< 0,1	0,28	9,97	0,003	1,00	2,80	0,40	0,11	43,00
kmín 2. vegetační rok - lodyha	1	0,58	< 0,02	0,08	< 0,1	< 0,1	6,73	0,008	0,70	1,20	0,60	0,16	53,40
krmné směsky - zelená hmota	7	0,43	< 0,02	0,10	0,10	0,51	5,92	0,014	0,58	1,45	0,81	0,25	29,07
kukuřice na siláž	4	0,06	< 0,02	0,39	0,10	1,67	5,15	0,006	0,55	1,93	0,55	0,30	37,55
kukuřice na zeleno - píče	14	0,25	< 0,02	0,17	0,10	0,96	5,19	0,008	0,53	0,94	2,06	0,25	30,59
kukuřice na zrno - zrno	10	0,03	< 0,02	0,04	< 0,1	0,22	1,40	0,001	0,34	0,24	< 0,2	0,10	27,06
kukuřice na zrno - sláma	10	0,19	< 0,02	1,04	< 0,1	1,74	6,85	0,009	0,71	1,69	4,91	0,34	70,50
mák - semeno	4	0,06	< 0,02	0,69	0,10	0,11	16,33	0,010	0,46	1,04	0,28	0,17	75,35
mák - sláma	4	0,16	< 0,02	0,13	0,18	0,64	4,67	0,007	0,47	1,54	0,48	0,45	18,58
mrkev - kořen	1	0,02	0,03	0,15	< 0,1	< 0,1	4,95	0,005	0,20	0,60	0,30	< 0,1	20,60
mrkev - nať	1	0,12	0,02	0,21	< 0,1	0,65	5,95	0,011	0,80	0,60	0,70	0,41	26,00

Tab. 1 pokračování Průměrné hodnoty obsahů rizikových prvků v plodinách. odběry 1997 – 2004. v mg.kg⁻¹ sušiny

Typ rostlinného materiálu	Počet vzorků	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	V	Zn
oves - zrno	8	0,06	< 0,02	0,29	< 0,1	0,25	3,68	0,045	0,74	1,70	0,37	0,26	33,01
oves - sláma	8	0,13	< 0,02	0,37	< 0,1	0,43	3,13	0,017	0,61	0,62	2,61	0,26	23,39
peluška - semeno	1	0,10	< 0,02	0,45	0,15	0,15	7,83	< 0,001	-	1,55	0,40	0,25	58,00
peluška - sláma	1	0,70	< 0,02	1,33	0,15	0,15	4,97	0,016	-	0,58	37,70	0,25	76,40
peluška - píce	1	0,02	< 0,02	0,07	< 0,1	0,20	6,70	0,019	1,00	0,90	< 0,2	< 0,1	29,20
plochy ležící ladem - nadzemní hmota	4	0,21	0,02	0,32	0,14	0,39	25,53	0,014	0,85	0,62	0,60	0,35	40,68
pšenice - zrno	87	0,06	< 0,02	0,14	< 0,1	0,14	3,51	0,002	0,46	0,26	0,21	0,13	32,01
pšenice - sláma	86	0,23	< 0,02	0,12	0,10	0,94	2,76	0,019	0,78	1,02	0,62	0,26	20,81
pšenice jarní - zrno	5	0,17	< 0,02	0,19	0,13	0,48	4,03	0,005	0,54	0,56	0,50	0,25	37,58
pšenice jarní - sláma	7	0,68	< 0,02	0,10	0,15	3,44	2,24	0,016	1,59	3,71	0,41	0,35	12,98
pšenice ozimá - zrno	16	0,07	< 0,02	0,15	0,10	0,15	3,42	0,004	0,56	0,31	0,26	0,12	30,84
pšenice ozimá - sláma	14	0,39	< 0,02	0,19	< 0,1	2,15	2,80	0,025	1,11	2,15	5,36	0,20	18,95
řepa cukrová - bulva	6	0,24	0,02	0,12	0,16	0,34	4,44	0,003	0,05	0,53	0,57	0,33	25,82
řepa cukrová - chrást	6	0,63	0,04	0,21	0,51	1,46	9,11	0,049	0,30	1,72	1,43	1,50	47,63
řepka - semeno	25	0,04	< 0,02	0,09	< 0,1	0,13	2,31	0,003	0,50	0,54	0,20	0,12	34,74
řepka - sláma	24	0,10	0,02	0,25	0,11	0,35	2,83	0,013	0,48	0,55	0,78	0,18	11,81
řepka ozimá - semeno	9	0,20	< 0,02	0,42	0,15	0,26	3,62	0,020	0,51	0,96	3,06	0,19	40,28
řepka ozimá - sláma	9	0,74	< 0,02	0,38	< 0,1	0,70	3,13	0,015	0,80	0,63	0,66	< 0,1	17,68
slunečnice - semeno	1	0,05	< 0,02	0,54	0,22	0,44	20,80	0,005	0,70	1,10	< 0,2	0,77	76,10
slunečnice - sláma	1	0,72	< 0,02	0,14	< 0,1	0,41	19,50	0,019	1,90	0,30	0,90	0,18	75,10
sója - zrno	1	< 0,02	< 0,02	0,04	0,12	0,19	8,44	0,001	1,40	7,20	< 0,2	< 0,1	56,90
sója - sláma	1	0,06	< 0,02	0,02	< 0,1	0,21	3,50	0,002	0,10	0,60	0,30	< 0,1	6,97
tritikale - zrno	3	0,05	< 0,02	0,24	< 0,1	0,19	6,09	0,002	0,23	0,37	2,47	< 0,1	49,00
tritikale - sláma	3	0,26	< 0,02	0,73	0,15	2,73	3,25	0,015	0,27	1,17	16,67	0,38	46,43
TTP - 1. seč	68	0,07	0,02	0,12	0,11	0,91	5,97	0,024	0,69	1,76	0,60	0,25	42,25
TTP - 2. seč	41	0,11	< 0,02	0,17	0,30	1,07	6,43	0,017	1,07	1,70	0,74	0,30	52,21
vojtěška (1. seč)	4	0,34	< 0,02	0,12	0,14	0,18	10,37	0,012	1,06	1,14	0,40	0,17	44,38
vojtěška (2. seč)	1	0,05	< 0,02	0,25	< 0,1	0,15	8,96	0,008	0,20	0,50	0,80	0,17	26,00
zelí	1	0,10	< 0,02	0,04	0,15	0,15	1,95	0,002	-	0,56	0,40	0,25	19,60
žito - zrno	5	0,06	< 0,02	0,22	0,11	0,11	4,04	0,005	0,49	0,14	1,26	0,14	38,98
žito - sláma	5	0,15	< 0,02	0,18	0,13	0,25	11,12	0,019	0,41	0,36	2,68	0,23	25,62
meze stanovitelnosti:													
1997 - 1998		0,2	0,02	0,08	0,3	0,3		0,001	0,2	0,3	0,8	0,5	
1999 - 2003		0,02	0,02	0,02	0,1	0,1		0,001	0,1	0,2	0,2	0,1	
2004		0,02	0,02	0,02	0,1	0,1		0,001	0,1	0,2	0,2	0,1	2,4

Tab. 2 *Průměrné hodnoty obsahu vybraných rizikových prvků v nejvíce vzorkovaných plodinách v základním subsystému. odběry 1997 – 2004. v mg.kg⁻¹ sušiny*

Plodina	Produkt	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	Odebrané vzorky	Nadlimitní vzorky	Procento nadlimit. vz.
brambory	hlízy	0,06	0,06	4,29	0,008	0,23	14,70	11	0	0
hrách	semeno	0,09	0,04	7,65	0,005	0,10	37,17	6	0	0
	sláma	0,47	0,06	3,60	0,014	0,30	14,36	5	0	0
ječmen	zrno	0,07	0,05	4,00	0,003	0,25	27,69	32	2	6
	sláma	0,15	0,05	3,03	0,016	1,53	13,20	32	6	19
jetel 1. seč	zelená hmota	0,08	0,04	7,56	0,011	0,42	25,22	5	0	0
kukuřice na zeleno	zelená hmota	0,08	0,17	5,44	0,006	1,44	29,88	8	0	0
kukuřice na zrno	zrno	0,04	0,03	1,21	< 0,001	0,20	20,60	3	0	0
	sláma	0,15	0,08	5,93	0,007	0,94	44,43	3	0	0
mák	semeno	0,06	0,69	16,33	0,010	0,28	75,35	4	3	75
oves	zrno	0,05	0,05	4,05	0,003	0,27	27,47	3	1	33
	sláma	0,08	0,11	3,44	0,022	0,43	13,03	3	0	0
pšenice	zrno	0,06	0,10	3,21	0,002	0,26	26,14	59	18	31
	sláma	0,12	0,06	2,43	0,019	1,47	11,39	59	5	8
řepka	semeno	0,04	0,06	2,32	0,007	0,19	33,32	17	3	18
	sláma	0,10	0,21	3,17	0,014	0,59	10,68	16	0	0
TTP 1. seč	zelená hmota	0,09	0,13	4,92	0,038	0,63	25,72	28	1	4
TTP 2. seč	zelená hmota	0,15	0,17	5,29	0,013	0,66	25,95	13	1	8
žito	zrno	0,06	0,26	3,56	0,002	0,25	31,35	2	1	50
	sláma	0,07	0,04	2,56	0,010	0,25	16,60	2	0	0
Celkem								311	41	13

Tab. 3 *Průměrné hodnoty obsahu vybraných rizikových prvků v nejvíce vzorkovaných plodinách v subsystému kontaminovaných ploch. odběry 1997 – 2004. v mg.kg⁻¹ sušiny*

Plodina	Produkt	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	Odebrané vzorky	Nadlimitní vzorky	Procento nadlimit. vz.
brambory	hlízy	0,07	0,12	4,64	0,001	0,30	15,60	3	0	0
hrách	semeno	0,02	0,03	8,70	0,002	0,10	52,10	3	0	0
	sláma	0,43	0,11	4,19	0,010	0,57	34,20	3	0	0
ječmen	zrno	0,13	0,16	4,58	0,002	0,25	38,52	19	9	47
	sláma	0,48	0,13	3,04	0,015	0,81	24,67	19	1	5
jetel 1. seč	zelená hmota	0,60	0,08	10,38	0,031	0,40	30,03	4	0	0
kukuřice na zeleno	zelená hmota	0,48	0,16	4,85	0,010	2,88	31,53	6	0	0
kukuřice na zrno	zrno	0,03	0,05	1,48	0,001	0,14	29,83	7	1	14
	sláma	0,21	1,46	7,25	0,010	6,61	81,67	7	2	29
mák	semeno	n	n	n	n	n	n	n	n	n
oves	zrno	0,06	0,43	3,45	0,070	0,43	36,34	5	4	80
	sláma	0,16	0,53	2,95	0,014	3,92	29,60	5	2	40
pšenice	zrno	0,08	0,20	3,90	0,003	0,21	39,26	49	27	55
	sláma	0,47	0,21	3,10	0,020	0,93	30,70	48	6	13
řepka	semeno	0,13	0,30	2,99	0,007	1,72	39,09	17	5	29
	sláma	0,44	0,36	2,67	0,013	0,90	15,98	17	2	12
TTP 1. seč	zelená hmota	0,06	0,12	6,70	0,014	0,58	53,82	40	0	0
TTP 2. seč	zelená hmota	0,09	0,18	6,95	0,019	0,78	64,40	28	1	4
žito	zrno	0,06	0,19	4,36	0,007	1,93	44,07	3	3	100
	sláma	0,20	0,27	16,83	0,025	4,30	31,63	3	0	0
Celkem								286	63	22

meze stanovitelnosti:

1997 - 1998	0,2	0,08	0,3	0,001	0,3	0,5
1999 - 2004	0,02	0,02	0,1	0,001	0,2	0,1

Pozn:

n...neodebíráno

Tabulka 2 uvádí průměrné obsahy vybraných prvků v nejvíce vzorkovaných plodinách v letech 1997 – 2004 na PP v základním subsystému (z) a *tabulka 3* na PP v subsystému kontaminovaných území (k). V tabulkách jsou vypsány počty odebraných vzorků a počty vzorků nadlimitních. U nejvíce vzorkovaných plodin bylo celkem odebráno 311 vzorků ze základního subsystému PP a 286 ze subsystému kontaminovaných území. Nadlimitních vzorků bylo celkem 41 (13 %) v základním subsystému a 63 vzorků (22 %) v subsystému kontaminovaných území. Největší procento nadlimitních vzorků bylo zjištěno u zrna žita (100 %) a dále u zrna ovsa (80 %) v kontaminovaných územích. Na plochách v základním subsystému bylo nejvíce nadlimitních vzorků u semene máku (75 %) a u zrna žita (50 %). Tyto hodnoty však nemohou být zevšeobecňovány, neboť soubor dat je příliš malý pro vyvození obecných závěrů. Při porovnání průměrných hodnot u plodin s nejvyšším počtem odebraných vzorků – TTP – bylo zjištěno, že obsahy vybraných rizikových prvků jsou velmi podobné v základním subsystému a subsystému kontaminovaných území, kromě rtuti a zinku. V případě rtuti u vzorků z 1. seče byla hodnota téměř třikrát vyšší v základním subsystému než v subsystému kontaminovaných území. V případě zinku vykazuje 1. i 2. seč dvojnásobně vyšší obsah u vzorků z kontaminovaných ploch. U pšenice kromě olova, jsou obsahy prvků vyšší zhruba dvakrát a u arsenu u slámy téměř až čtyřikrát v kontaminovaných územích oproti PP v základním subsystému. Průměrné hodnoty u nejvíce vzorkovaných plodin byly zjištěny pro kadmium v rozmezí 0,03 mg.kg⁻¹ v zrnu kukuřice (z) a v semenu hrachu (k) až 1,46 mg.kg⁻¹ ve slámě kukuřice (k). Pro rtuť v rozmezí < 0,001 mg.kg⁻¹ v zrnu kukuřice (z) až 0,070 mg.kg⁻¹ v zrnu ovsa (k). Pro olovo 0,10 mg.kg⁻¹ v semenu hrachu (z) až 4,30 mg.kg⁻¹ ve slámě žita (k).

Prvkem, který nejčastěji překračoval limitní hodnotu u vybraných plodin za sledované období 1997 – 2004, bylo kadmium (64 vzorků), *tabulka 4*. Z toho u pšenice překročilo tuto hodnotu 37 a u ječmene 11 vzorků, obojí u produktu zrno. U těchto dvou plodin překročilo limitní hodnotu nejčastěji i olovo. Největší procento nadlimitních prvků bylo zjištěno u zrna žita 120 % (šest prvků v pěti odebraných vzorcích; čtyřikrát kadmium a dvakrát olovo) a zároveň bylo u zrna žita i největší procento nadlimitních vzorků (80 %). V případě brambor, hrachu, jetele 1. seče, kukuřice na zeleno a slámy žita nebyl žádný prvek z odebraných vzorků nadlimitní.

Tab. 4 Počty nadlimitních obsahů vybraných rizikových prvků v nejvíce vzorkovaných plodinách v obou subsystémech, odběry 1997 – 2004, podle příslušných vyhlášek platných v jednotlivých letech

Plodina	Produkt	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	Počet odebraných vzorků	Nadlimitní prvky		Nadlimitní vzorky	
									počet	%	počet	%
brambory	hlízy	0	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0
hrách	semeno	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0
	sláma	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0
ječmen	zrno	1	11	0	0	6	0	51	18	35	11	22
	sláma	1	0	0	0	2	0	51	3	6	7	14
jetel 1. seč	zelená hmota	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0
kukuřice na zeleno	zelená hmota	0	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0
kukuřice na zrno	zrno	0	1	0	0	0	0	10	1	10	1	10
	sláma	0	2	0	0	1	0	10	3	30	2	20
mák	semeno	0	1	0	0	0	2	4	3	75	3	75
oves	zrno	0	3	0	1	3	0	8	7	88	5	63
	sláma	0	1	0	0	1	0	8	2	25	2	25
pšenice	zrno	0	37	0	0	10	1	108	48	44	45	42
	sláma	3	0	0	3	5	0	107	11	10	11	10
řepka	semeno	0	1	7	0	6	0	34	14	41	8	24
	sláma	1	1	0	0	0	0	33	2	6	2	6
TTP 1. seč	zelená hmota	0	0	0	1	0	0	68	1	1	1	1
TTP 2. seč	zelená hmota	0	2	0	0	0	0	41	2	5	2	5
žito	zrno	0	4	0	0	2	0	5	6	120	4	80
	sláma	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
Celkem		6	64	7	5	36	3	597	121	20	104	17

Závěr

Od roku 1997 do roku 2004 bylo celkem odebráno 688 vzorků produktů zemědělských plodin. Z nejvíce vzorkovaných plodin bylo odebráno 311 vzorků v základním subsystému a 286 v subsystému kontaminovaných ploch. Obsahy sledovaných rizikových prvků v plodinách byly hodnoceny podle příslušných vyhlášek platných v jednotlivých letech. Nadlimitních vzorků bylo u nejvíce vzorkovaných plodin zjištěno 13 % v základním subsystému ploch a 22 % v subsystému kontaminovaných území. Největší procento nadlimitních vzorků bylo zjištěno u zrna žita a ovesa na kontaminovaných plochách a u semen máku a zrna žita v základním subsystému. Prvky, které nejčastěji překračovaly limitní hodnotu příslušných vyhlášek, byly kadmium a olovo. Z důvodu příliš malého souboru dat nemohou být výsledky použity pro zobecnění kumulace rizikových prvků jednotlivými plodinami či jejich produkty.

Výsledky sledování rizikových prvků v půdách ekologických zemědělců

Ing. Ladislav Kubík Ph.D.

Úvod

Ekologické zemědělství je způsob hospodaření, který se snaží zajistit zdravé potraviny, nepoužívá hormony, syntetické pesticidy ani umělá hnojiva, klade značný důraz na opatření chránící půdu a přírodu, minimálně přispívá ke znečištění a poškozování krajiny a zajišťuje ohleduplné zacházení se zvířaty. Jedná se o takový způsob hospodaření, který staví na zkušenostech našich předků a zároveň bere ohled na přirozené koloběhy a závislosti v přírodě. Umožňuje tak produkovat vysoce hodnotné a kvalitní potraviny. Rozvíjí se již několik desetiletí a od r. 1994 je součástí zemědělské politiky EU.

Podle zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech, ve znění pozdějších předpisů, provádí ÚKZÚZ v rámci agrochemického zkoušení zemědělských půd (AZPP) i sledování obsahů rizikových látek a rizikových prvků. Rozsah a způsob tohoto sledování stanovuje Ministerstvo zemědělství (§ 10 zákona). Výsledky uvedeného sledování jsou vedeny v databázi "registru kontaminovaných ploch". Část této databáze od roku 2000 tvoří také odběry a analýzy rizikových prvků u půd ekologicky hospodařících zemědělců – databáze **E1**. V tomto příspěvku jsou hodnoceny výsledky sledování rizikových prvků v půdách ekologických zemědělců za období 2000 – 2004.

Materiál a metody

Způsob odběru vzorků

Z celkového množství odebraných vzorků na AZPP daného roku pracovníci ÚKZÚZ vyberou v jednotlivých regionech vzorky půd ekologicky hospodařících zemědělců. Jeden vzorek v základním průzkumu AZPP na orné půdě a trvalých travních porostech reprezentuje plochu 7 - 10 ha, v závislosti na půdních podmínkách a výrobní oblasti. U chmelnic a sadů je

plocha pro odběr jednoho směšného vzorku 3 ha, u vinic 2 ha. Pro získání jednoho směšného vzorku se provede minimálně 30 vpichů sondovací tyčí. Vpichy jsou rovnoměrně rozmístěny po pozemku se stejnou plodinou.

Hloubka odběru vzorků

- A. Orná půda – na hloubku ornice, nejhlouběji však do hloubky 30 cm.
- B. Trvalé travní porosty – 15 cm s odstraněním svrchní drnové vrstvy.
- C. Chmelnice – 40 cm s odstraněním svrchní 10 cm vrstvy.
- D. Vinice – odběr ze dvou vrstev 0 - 30 a 30 - 60 cm.
- E. Intenzivní sady – do hloubky 30 cm.

Příprava vzorků k analýzám

Z půdního vzorku vysušeného na vzduchu se odstraní větší částice skeletu, rostlinné a živočišné zbytky. Po rozdrcení se na prosévače oddělí částice větší než 2 mm.

Sledované parametry a metody analýz

- Druh půdy – prstovou zkouškou se stanoví kategorie půd lehká, dále pak půda střední a těžká, které tvoří kategorii půd ostatních
- pH - výměnné pH stanovené ve výluhu KCL a od roku 2001 v CaCl_2 s měřením iontově selektivní elektrodou.
- Rizikové prvky (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn) - stanoveno metodou ICP-OS a FAAS ve výluhu 2M HNO_3
- Rtuť - analýza celkového obsahu analyzátozem AMA.

Podle dispozic MZe mohou být stanoveny další anorganické i organické kontaminanty.

Výsledky

V tabulce 1 je uvedena základní statistika analýz rizikových prvků v půdách ekologických zemědělců od roku 2000 do roku 2004. K nejčastějšímu překročení limitních hodnot došlo na lehkých půdách u vanadu v 15,2 % případů, naproti tomu na ostatních půdách byl nejčastěji překročen arsen v 9,2 % případů, což se shoduje se souhrnnou statistikou obsahu rizikových prvků v zemědělské půdě ČR. Průměrné obsahy rizikových prvků jak u lehkých tak i u ostatních půd ekologických zemědělců se neliší výrazně od celé databáze Registru kontaminovaných ploch.

(viz http://www.ukzuz.cz/index_oapvr.php?id=agroekologie)

Tab. 1 *Základní statistika rizikových prvků v půdách ekologických zemědělců ČR za období 2000 až 2004 (výtluh 2M HN03)*

Prvek	Maxim. přípustná hodnota podle vyhl. MŽP č. 13/94 Sb.		Průměrný obsah mg.kg ⁻¹		Počet analyzovaných vzorků		Procento nadlimitních vzorků	
	Lehká půda	Ostatní druhy půd	Lehká půda	Ostatní druhy půd	Lehká půda	Ostatní druhy půd	Lehká půda	Ostatní druhy půd
As	4,5	4,5	1,42	2,14	65	1 299	1,5	9,2
Be	2,0	2,0	0,42	0,54	66	1 302	0,0	1,1
Cr	40,0	40,0	6,90	8,90	66	1 302	0,0	0,4
Cd	0,4	1,0	0,22	0,26	66	1 302	4,5	0,3
Co	10,0	25,0	5,77	7,35	66	1 302	6,1	0,2
Cu	30,0	50,0	7,82	10,92	66	1 302	1,5	0,4
Hg [*]	0,6	0,8	0,08	0,11	66	1 255	0,0	0,2
Mo	5,0	5,0	0,08	0,06	59	1 243	0,0	0,0
Ni	15,0	25,0	5,85	8,05	66	1 302	4,6	5,5
Pb	50,0	70,0	17,62	23,09	66	1 302	1,5	1,5
V	20,0	50,0	12,14	14,12	66	1 302	15,2	0,6
Zn	50,0	100,0	21,01	24,56	66	1 302	1,5	0,1

pokračování Tab. 1 Základní statistika rizikových prvků v půdách ekologických zemědělců ČR za období 2000 až 2004 (výluh 2M HN03)

<i>Prvek</i>	<i>Medián</i>		<i>Maximum</i>		<i>Minimum</i>		<i>Počet nadlimitních vzorků</i>	
	<i>Lehká půda</i>	<i>Ostatní druhy půd</i>	<i>Lehká půda</i>	<i>Ostatní druhy půd</i>	<i>Lehká půda</i>	<i>Ostatní druhy půd</i>	<i>Lehká půda</i>	<i>Ostatní druhy půd</i>
As	1,19	1,21	9,64	53,40	0,13	0,01	1	120
Be	0,38	0,47	1,23	9,60	0,10	0,03	0	14
Cr	5,97	6,98	35,92	112,65	1,19	0,25	0	5
Cd	0,19	0,24	0,74	1,97	0,03	0,01	3	4
Co	5,00	6,83	1,14	35,07	16,78	0,13	4	2
Cu	6,91	9,27	2,12	280,30	42,22	0,37	1	5
Hg[*]	0,07	0,09	0,23	5,33	0,02	0,02	0	2
Mo	0,05	0,03	0,50	0,55	0,01	0,01	0	0
Ni	3,61	5,05	75,44	76,10	1,09	0,25	3	72
Pb	15,40	18,90	50,74	981,50	5,48	4,04	1	19
V	9,91	11,60	40,10	56,09	2,55	3,11	10	8
Zn	18,77	23,14	50,60	234,50	7,89	5,10	1	1

* uvedené hodnoty vyjadřují celkový obsah Hg

Za období 2000 – 2004 se na lehkých půdách ekologických zemědělců odebralo celkem 784 vzorků a na ostatních půdách 15 515 vzorků. Z tohoto množství bylo nadlimitních vzorků u lehkých půd 24 a u půd ostatních 252. V tabulce 2 jsou rozepsány počty analyzovaných vzorků za jednotlivé roky a k nim počty překročení limitů rizikových prvků.

Tab. 2 Množství analyzovaných vzorků a počty překročení limitů rizikových prvků v půdách ekologických zemědělců za roky 2000 - 2004

<i>Roky</i>	<i>Počet analyzovaných vzorků</i>		<i>Počet překročení limitů rizikových prvků</i>	
	<i>Lehká půda</i>	<i>Ostatní druhy půd</i>	<i>Lehká půda</i>	<i>Ostatní druhy půd</i>
2000	n	1848	n	31
2001	120	3 493	0	51
2002	192	4 439	3	63
2003	304	3 695	12	61
2004	168	2 040	9	46

n - nejsou odebrány vzorky

Kadmium, rtuť a olovo patří mezi nejsledovanější potenciálně toxické. Přítomnost těžkých kovů je nutná pro průběh různých biochemických procesů v přírodě. Ale pokud se jejich koncentrace zvyšuje v porovnání s jejich přirozeným výskytem, dochází k jejich toxickému působení. Ve větších koncentracích působí toxicky nejen na rostliny, ekosystémy, ale je třeba si uvědomit i úzký vztah mezi jejich obsahem v prostředí a zdravím člověka.

Průměrné obsahy, mediány a procenta nadlimitních vzorků kadmia, rtuti a olova stanovených v 2M HNO₃ v jednotlivých krajích ČR jsou uvedeny v *tabulkách 3, 4, 5*. Rozmístění ekologických zemědělců po republice není rovnoměrné a ani počty vzorků nedávají přesný obraz o jejich rozložení a přesných počtech v jednotlivých krajích, (viz metodika). Nejméně vzorků bylo prozatím odebráno ve Středočeském kraji (15), nejvíce pak ve Zlínském kraji (418). Počty vzorků lehkých a ostatních půdních druhů ekologických zemědělců zhruba odpovídají jejich procentickému zastoupení v ČR, pro něž platí, že lehkých půd je kolem 20 % a ostatních půdních druhů 80 %. Z důvodu relativně krátkého období stanovení rizikových prvků u ekologických zemědělců a nižšího zastoupení lehkých půd v ČR, jsou počty analyzovaných vzorků lehkých půd nízké. Výsledné údaje je tudíž obtížné využít k obecné interpretaci výše zatížení půd kadmiem, rtutí a olovem. Jinak je tomu u půd ostatních, kde jsou datové soubory dostatečně velké pro vyhodnocení.

Nejvyšší procento nadlimitních vzorků kadmia i průměrný obsah a medián (*tab. 3, graf 1*) má u ostatních půdních druhů Liberecký kraj (procento nadlimitních vzorků 4,4 %, arit. průměr 0,44 mg.kg⁻¹, medián 0,40 mg.kg⁻¹), následovaný Plzeňským krajem (procento nadlimitních vzorků 1,6 %) a Moravskoslezským krajem (procento nadlimitních vzorků 1,5 %). U ekologických zemědělců v ostatních krajích nebyly limitní hodnoty pro ostatní půdy překročeny.

Tab. 3 Obsah kadmia (Cd) u ekologických zemědělců v jednotlivých krajích ČR za období 2000 až 2004 (výluh 2M HN03)

Kraje	Lehká půda			Ostatní druhy půd			Procento nadlimitních vzorků	
	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Lehká půda	Ostatní druhy půd
Středočeský kraj	n	n	n	0,14	0,14	15	n	0,0
Jihočeský kraj	n	n	n	0,26	0,25	90	n	0,0
Plzeňský kraj	n	n	n	0,25	0,20	61	n	1,6
Karlovarský kraj	0,17	0,16	14	0,26	0,23	133	0,0	0,0
Ústecký kraj	0,30	0,30	4	0,28	0,27	127	25,0	0,0
Liberecký kraj	0,22	0,22	13	0,44	0,40	45	0,0	4,4
Královéhradecký kraj	0,41	0,36	6	0,28	0,27	11	33,3	0,0
Pardubický kraj	0,15	0,15	1	0,23	0,22	34	0,0	0,0
Kraj Vysočina	0,19	0,18	6	0,25	0,23	32	0,0	0,0
Jihomoravský kraj	0,15	0,14	11	0,28	0,28	93	0,0	0,0
Olomoucký kraj	n	n	n	0,22	0,22	189	n	0,0
Moravskoslezský kraj	n	n	n	0,32	0,29	66	n	1,5
Zlínský kraj	0,24	0,24	11	0,24	0,24	407	0,0	0,0

n - nejsou odebrány vzorky

Tab. 4 Obsah rtuti (Hg) u ekologických zemědělců v jednotlivých krajích ČR za období 2000 až 2004 (celkový obsah)

Kraje	Lehká půda			Ostatní druhy půd			Procento nadlimitních vzorků	
	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Lehká půda	Ostatní druhy půd
Středočeský kraj	n	n	n	0,06	0,06	15	n	0,0
Jihočeský kraj	n	n	n	0,13	0,12	91	n	0,0
Plzeňský kraj	n	n	n	0,11	0,10	60	n	0,0
Karlovarský kraj	0,08	0,08	14	0,13	0,10	133	0,0	0,0
Ústecký kraj	0,13	0,13	4	0,11	0,10	127	0,0	0,0
Liberecký kraj	0,08	0,08	13	0,17	0,13	45	0,0	0,0
Královéhradecký kraj	0,08	0,08	6	0,09	0,09	11	0,0	0,0
Pardubický kraj	0,08	0,08	1	0,08	0,08	34	0,0	0,0
Kraj Vysočina	0,11	0,09	6	0,16	0,14	31	0,0	0,0
Jihomoravský kraj	0,05	0,05	11	0,06	0,06	93	0,0	0,0
Olomoucký kraj	n	n	n	0,10	0,10	189	n	0,0
Moravskoslezský kraj	n	n	n	0,13	0,10	66	n	1,5
Zlínský kraj	0,07	0,07	11	0,09	0,08	360	0,0	0,3

n - nejsou odebrány vzorky

Rtut' je prvkem, který byl překročen pouze u ostatních druhů půdy, a to jen ve dvou krajích (tab. 4), jmenovitě v Moravskoslezském kraji u 1,5 % a ve Zlínském kraji u 0,3 % vzorků.

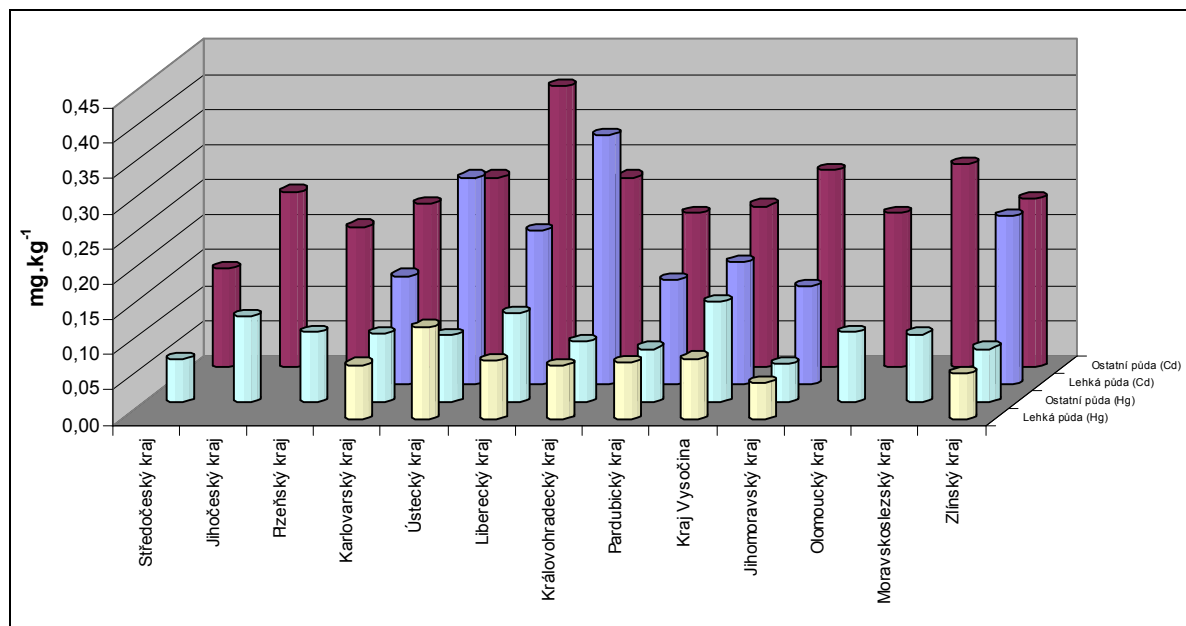
Jiná situace je u olova (tab. 5, graf 2). Jeho limitní hodnoty byly překročeny u ostatních druhů půd u šesti krajů ČR, nejčastěji byly překročeny v Libereckém kraji (procento nadlim. vzorků 6,7 %) těsně následovaném Ústeckým krajem (6,3 %). Nejvyšší průměrná hodnota u ostatních půd je zaznamenána v Plzeňském kraji (39,12 mg.kg⁻¹), dále pak v Libereckém kraji (37,78 mg.kg⁻¹) a Ústeckém kraji (34,11 mg.kg⁻¹).

Tab. 5 Obsah olova (Pb) u ekologických zemědělců v jednotlivých krajích ČR za období 2000 až 2004 (výluh 2M HNO₃)

Kraje	Lehká půda			Ostatní druhy půd			Procento nadlimitních vzorků	
	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Lehká půda	Ostatní druhy půd
Středočeský kraj	n	n	n	20,10	19,20	15	n	0,0
Jihočeský kraj	n	n	n	27,38	25,20	90	n	0,0
Plzeňský kraj	n	n	n	39,12	21,35	61	n	3,3
Karlovarský kraj	14,00	14,68	14	24,95	17,60	133	0,0	3,0
Ústecký kraj	36,41	40,20	4	34,11	29,45	127	25,0	6,3
Liberecký kraj	22,10	21,90	13	37,78	33,12	45	0,0	6,7
Královéhradecký kraj	23,28	22,35	6	26,59	30,00	11	0,0	0,0
Pardubický kraj	15,50	15,50	1	22,40	22,15	34	0,0	0,0
Kraj Vysočina	15,26	12,53	6	33,32	30,84	32	0,0	3,1
Jihomoravský kraj	8,99	8,82	11	14,57	11,56	93	0,0	0,0
Olomoucký kraj	n	n	n	17,03	16,20	189	n	0,0
Moravskoslezský kraj	n	n	n	24,19	24,20	66	n	0,0
Zlínský kraj	17,14	17,06	11	18,02	17,15	407	0,0	0,2

n - nejsou odebrány vzorky

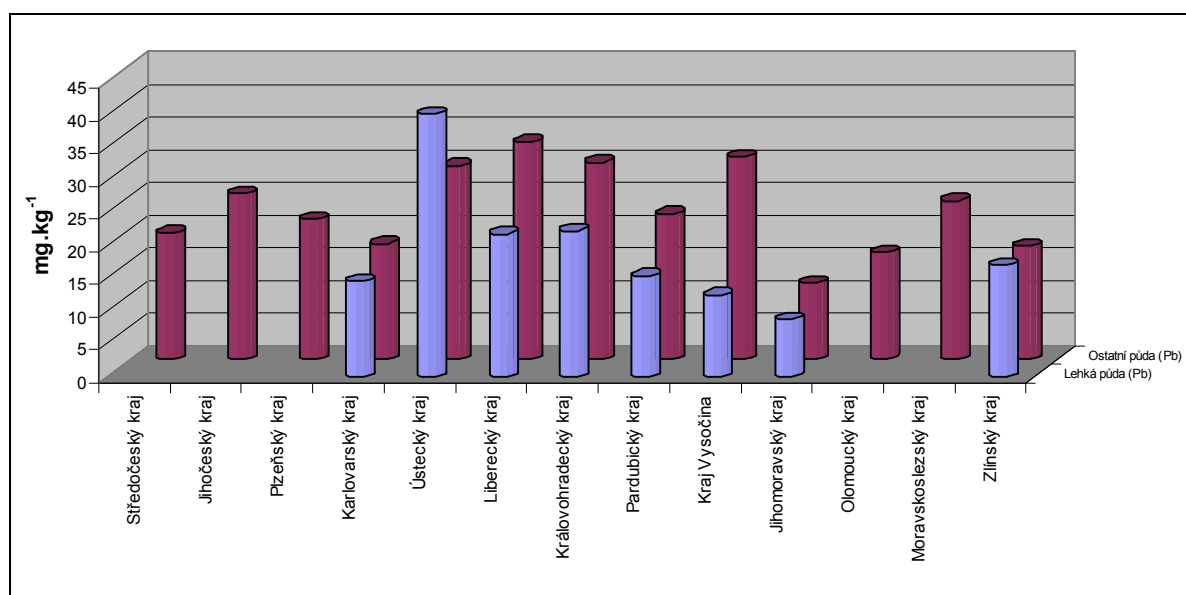
Graf 1 Hodnoty mediánu Cd^* a Hg^{**} v jednotlivých krajích ČR u ekologických zemědělců za období 2000 – 2004



* výluh 2M HNO_3

** celkový obsah

Graf 2 Hodnoty mediánu Pb v jednotlivých krajích ČR u ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (výluh 2M HNO_3)



Tab. 6 Obsah kadmia (Cd) u ekologických zemědělců podle jednotlivých kulturách za období 2000 až 2004 (výluh 2M HNO₃)

Kultura	Lehká půda			Ostatní druhy půd			Procento nadlimitních vzorků	
	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Lehká půda	Ostatní druhy půd
Orná půda	0,17	0,15	33	0,24	0,22	394	0,0	0,3
Trvalé travní porosty	0,27	0,25	32	0,27	0,25	891	9,4	0,3
Ovocné sady	n	n	n	0,21	0,21	12	n	0,0
Chmelnice	n	n	n	0,18	0,17	6	n	0,0
Vinice	0,14	0,14	1	n	n	n	0,0	n

n - nejsou odebrány vzorky

Tab. 7 Obsah rtuti (Hg) u ekologických zemědělců podle jednotlivých kulturách za období 2000 až 2004 (výluh 2M HNO₃)

Kultura	Lehká půda			Ostatní druhy půd			Procento nadlimitních vzorků	
	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Lehká půda	Ostatní druhy půd
Orná půda	0,08	0,07	33	0,09	0,08	388	0,0	0,0
Trvalé travní porosty	0,08	0,07	32	0,11	0,09	850	0,0	0,2
Ovocné sady	n	n	n	0,06	0,06	12	n	0,0
Chmelnice	n	n	n	0,10	0,06	6	n	0,0
Vinice	0,02	0,02	1	n	n	n	0,0	n

n - nejsou odebrány vzorky

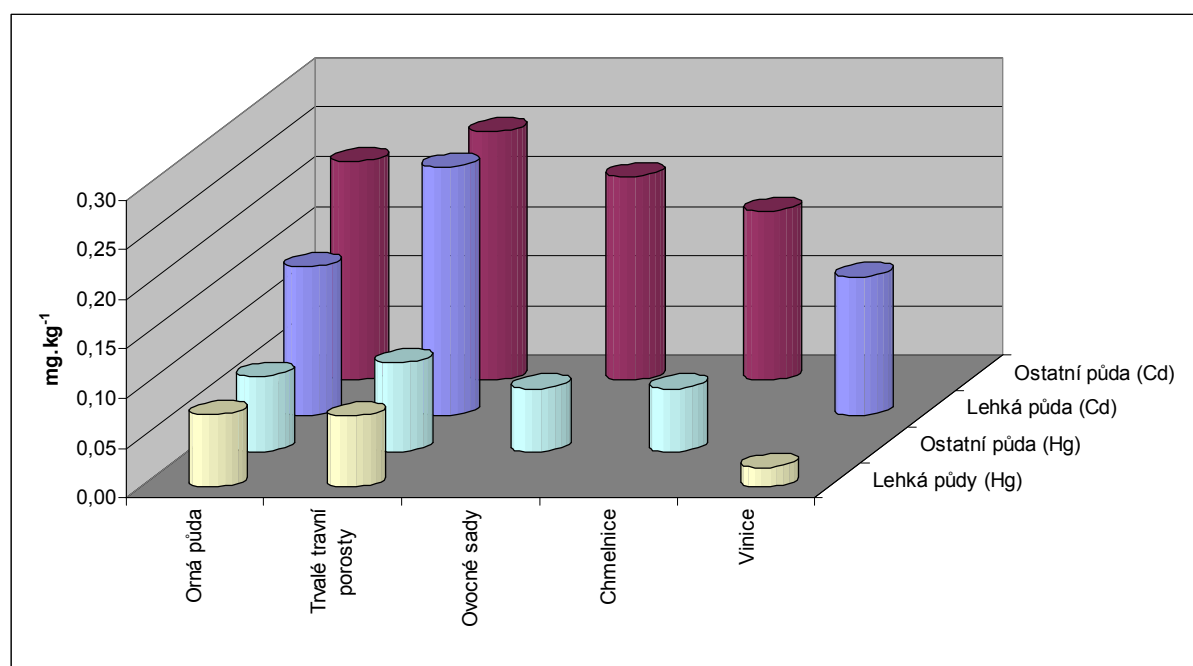
Tab. 8 Obsah olova (Pb) u ekologických zemědělců podle jednotlivých kulturách za období 2000 až 2004 (výluh 2M HNO₃)

Kultura	Lehká půda			Ostatní druhy půd			Procento nadlimitních vzorků	
	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Prům. obsah mg.kg ⁻¹	Medián	Počet analyz. vzorků	Lehká půda	Ostatní druhy půd
Orná půda	13,86	11,48	33	21,86	16,13	394	0,0	1,0
Trvalé travní porosty	21,89	19,78	32	23,76	20,10	891	3,1	1,7
Ovocné sady	n	n	n	20,00	16,09	12	n	0,0
Chmelnice	n	n	n	18,13	19,65	6	n	0,0
Vinice	5,48	5,48	1	n	n	n	0,0	n

n - nejsou odebrány vzorky

Zajímavé výsledky nám ukazuje vyhodnocení obsahu kadmia, rtuti a olova u ekologických zemědělců podle jednotlivých kultur za sledované období 2000 - 2004 (*tabulky 6, 7, 8 a grafy 3, 4*). Vyšší s nadlimitní množství těchto rizikových prvků mají trvalé travní porosty (TTP), naopak u ovocných sadů a chmelnic na ostatních půdách a u vinic na lehkých půdách nebyly zjištěny u vzorků žádné nadlimitní hodnoty. Nejčastěji překročeným prvkem je kadmium u TTP na lehkých půdách (procento nadlim. vzorků 9,4 %) následované olovem rovněž u TTP na lehkých půdách (procento nadlim. vzorků 3,1 %). Oba prvky rovněž překračují limitní hodnoty pro ostatní druhy půd jak u TTP tak i u orné půdy. Rtuť překračuje limitní hodnoty pouze u TTP u 0,2 % vzorků u ostatních druhů půd, vzorky odebrané u dalších kultur limitní hodnotu pro Hg nepřekročily. Z tabulek je zřejmé, že TTP mají ze sledovaných kultur nejvyšší průměrné obsahy Cd, Hg i Pb u všech půdních druhů.

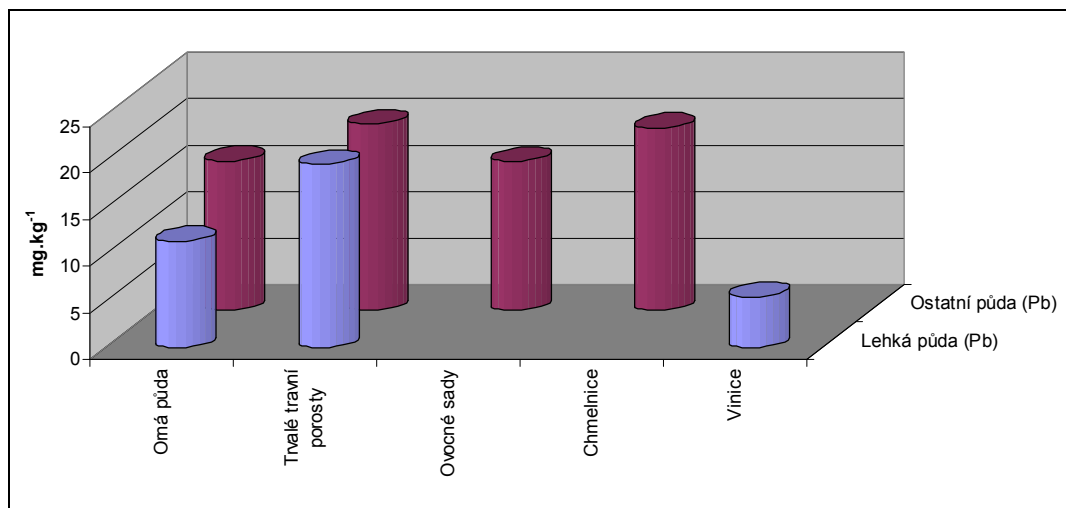
Graf 3 Hodnoty medianu Cd^* a Hg^{} v jednotlivých kulturách u ekologických zemědělců za období 2000 – 2004**



* výluh 2M HNO_3

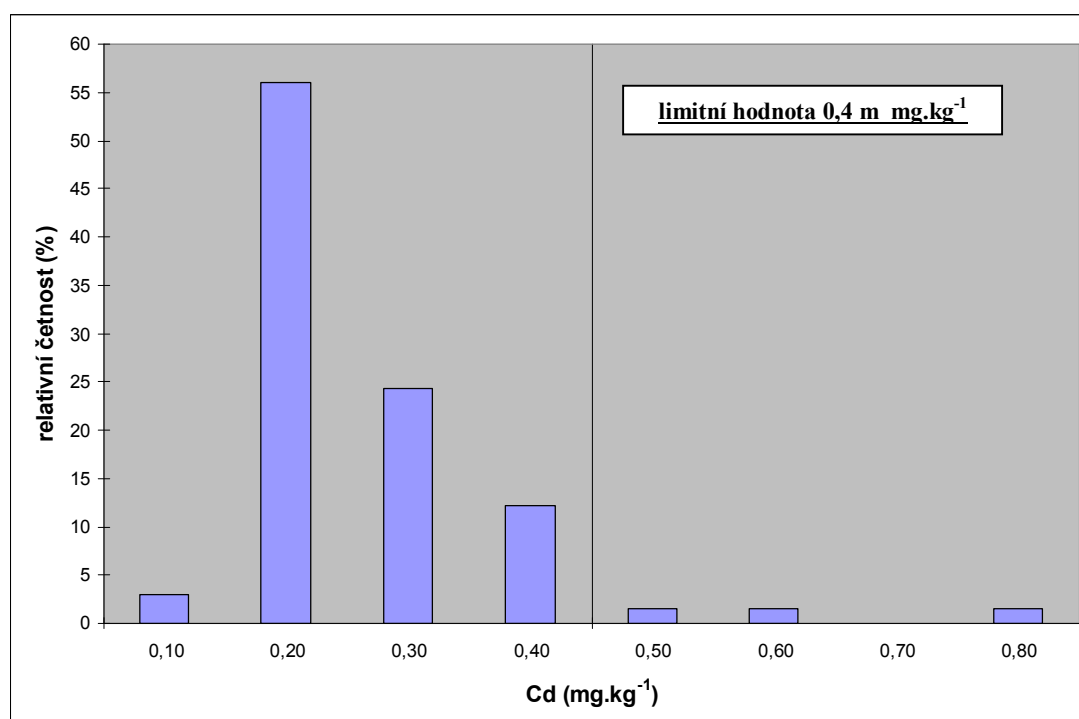
** celkový obsah

Graf 4 Hodnoty medianu Pb v jednotlivých kulturách u ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (výluh 2M HNO₃)

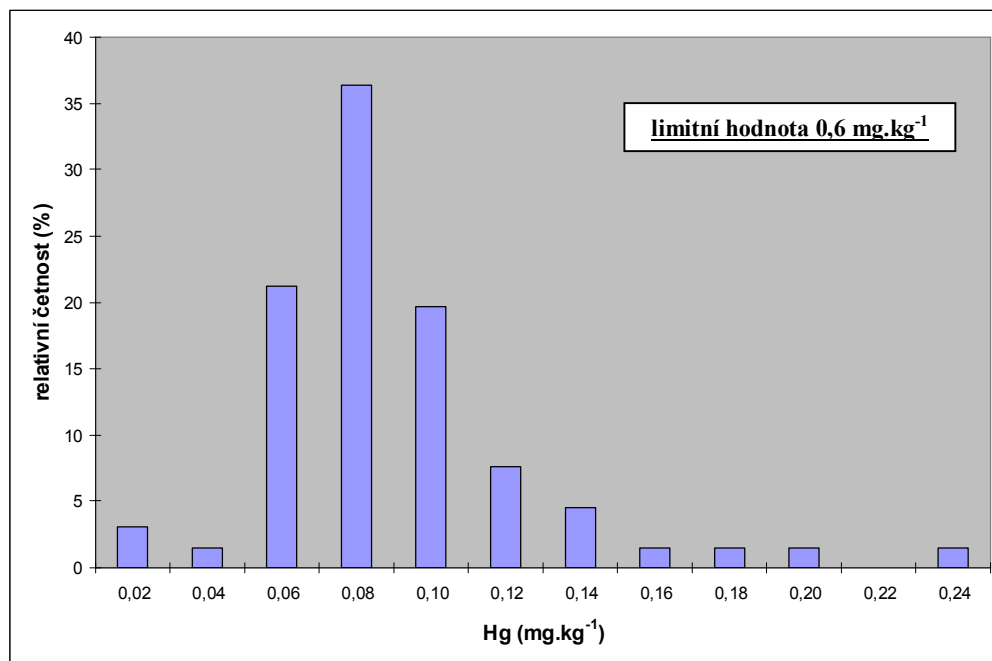


V grafech 5, 6, 7 jsou ukázány distribuční diagramy obsahu Cd, Hg a Pb v lehkých půdách a v grafech 8, 9 a 10 distribuční diagramy Cd, Hg a Pb v ostatních půdách ekologických zemědělců. Rozdělení četnosti obsahů těchto sledovaných rizikových prvků je velmi podobné. Převládají četnosti s nižšími obsahy prvků a vyšší obsahy prvků se vyskytují relativně méně často.

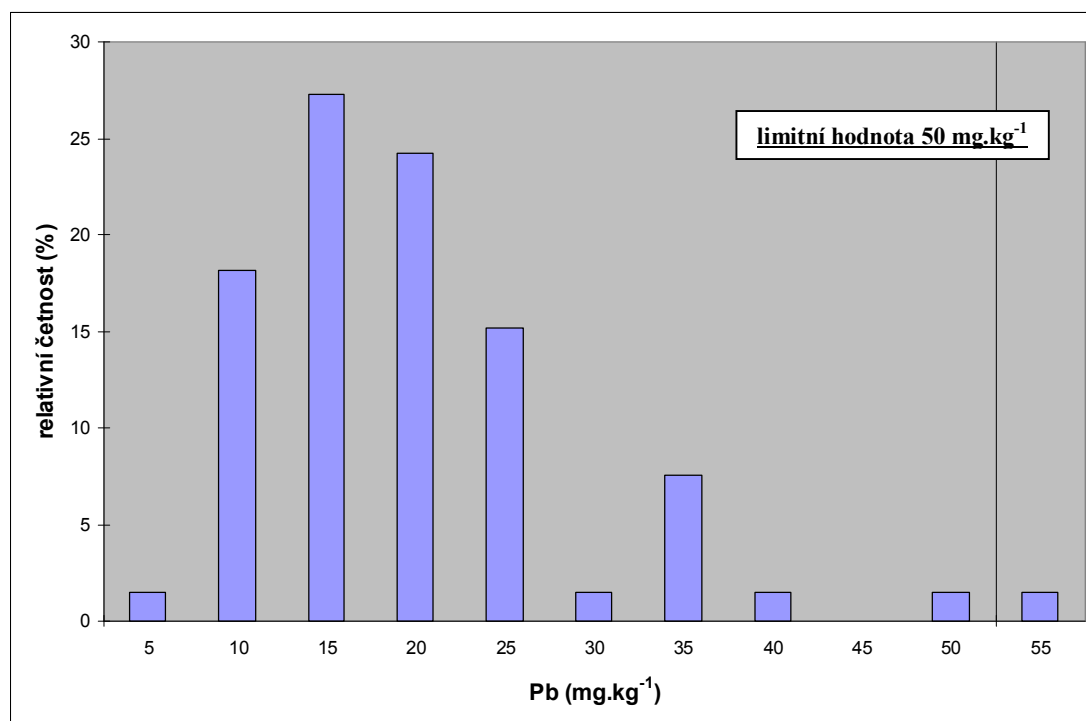
Graf 5 Distribuční diagram obsahu Cd v lehkých půdách ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (výluh 2M HNO₃)



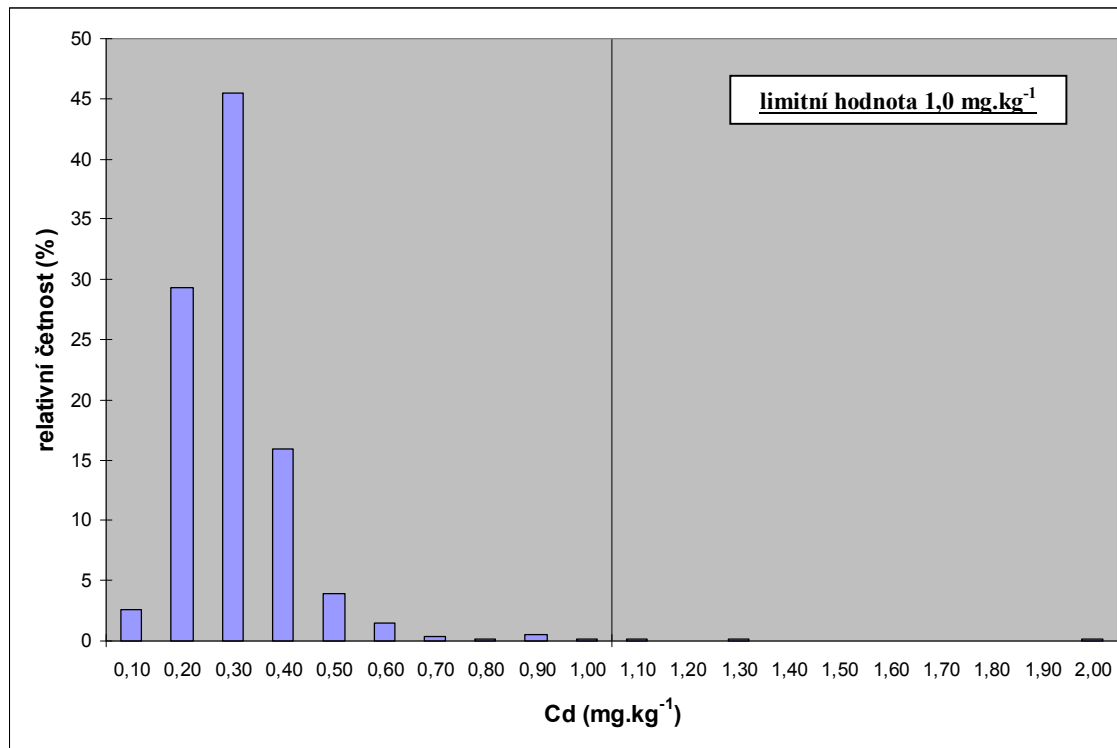
Graf 6 Distribuční diagram obsahu Hg v lehkých půdách ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (výluh 2M HNO₃)



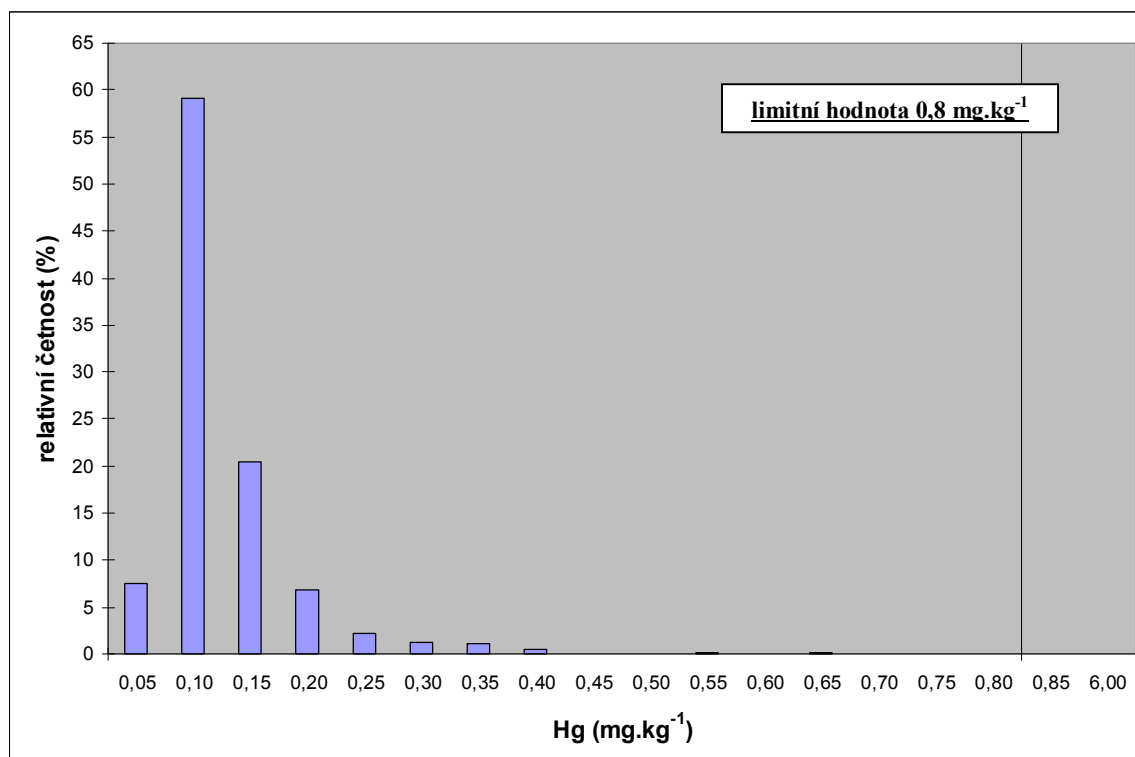
Graf 7 Distribuční diagram obsahu Pb v lehkých půdách ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (výluh 2M HNO₃)



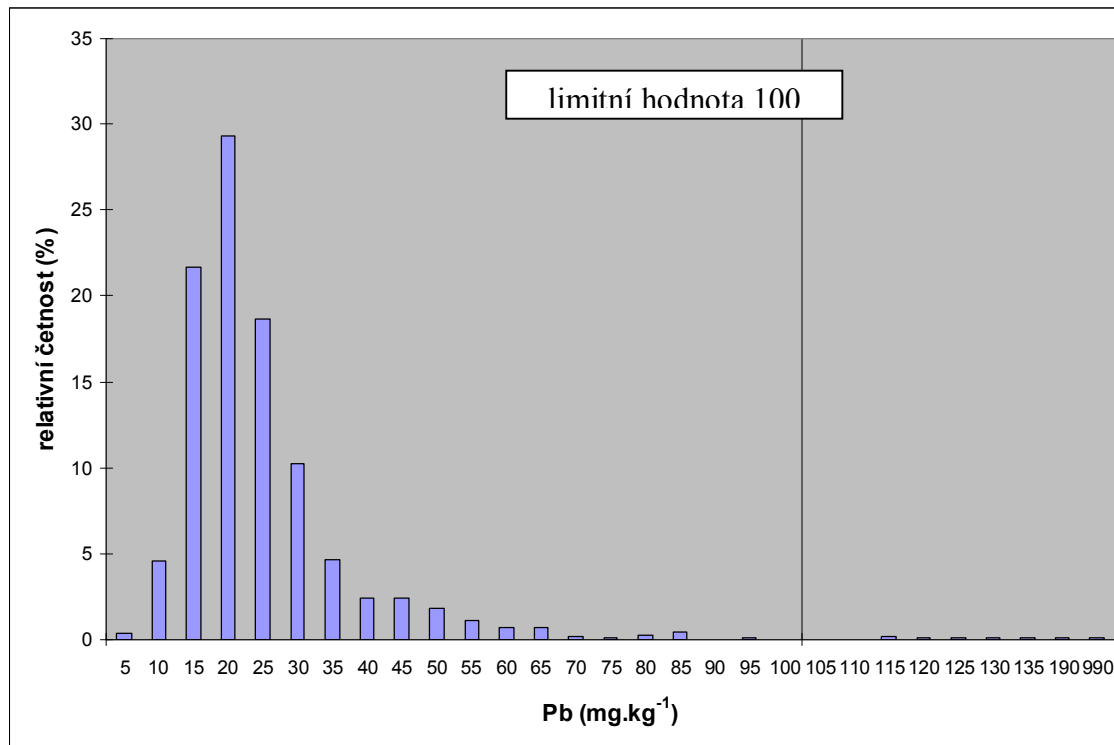
Graf 8 Distribuční diagram obsahu Cd v ostatních půdách ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (výluh 2M HNO₃)



Graf 9 Distribuční diagram obsahu Hg v ostatních půdách ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (výluh 2M HNO₃)



Graf 10 Distribuční diagram obsahu Pb v ostatních půdách ekologických zemědělců za období 2000 – 2004 (vytluh 2M HNO₃)



Závěr

Z výsledků obsahu sledovaných těžkých kovů v půdách ekologických zemědělců je zřejmé, že nejčastěji dochází k překročení maximální přípustné limitní hodnoty (vyhl. MŽP č.13/1994 sb.) u vanadu na lehkých půdách a u arsenu na půdách ostatních.

Z toxických kovů Cd, Pb a Hg právě první dva jmenovaní nejčastěji překračují limitní hodnoty u ekologických zemědělců nejen z pohledu krajů, ale i z pohledu zemědělských kultur, přičemž olovo je překračuje častěji. Naproti tomu nadlimitní hodnoty rtuti se vyskytují relativně málo. Z rozdělení četnosti obsahů těchto rizikových prvků je patrné že jejich nejčastější obsahy se pohybují v nízkých kategoriích a směrem k limitním hodnotám rizikových prvků jejich četnost rychle klesá.

Ověření přístupnosti zinku rostlinám v závislosti na jeho formě v půdě

(polní zkouška)

Miroslav Florián

Úvod

V bulletinu již byly na téma zinku v půdě a rostlinách publikovány výsledky nádobové zkoušky z roku 2003. Nebudu tedy na tomto místě znovu podrobně popisovat důvody, které vedly ke vzniku tohoto vývojového úkolu.

Zmíněná nádobová zkouška byla prvním krokem pro otestování vybrané skupiny extrakčních činidel na půdách (a na nich pěstovaných rostlinách) bez dodatečně dodávaného zinku. Z důvodů ověření v přirozených podmínkách bylo přistoupeno k dílčí zkoušce, která využila stávající stacionár Ověření různých systémů organického hnojení. Bylo vybráno celkem pět lokalit, čtyři v bramborářské a jedna v kukuřičné výrobní oblasti. Jedná se o Chrastavu, Lípu, Staňkov a Vysokou v BVO a Lednici v KVO.

Metodika

Bylo vybráno celkem pět lokalit, čtyři v bramborářské a jedna v kukuřičné výrobní oblasti. Jedná se o Chrastavu, Lípu, Staňkov a Vysokou v BVO a Lednici v KVO. Pro účely zkoušky se v rámci výše uvedeného stacionáru zvolila kombinace číslo 6, což je hnojení slámou a minerálními hnojivy. V roce sledování (2004) byl pěstován ječmen jarní. Hnojení odpovídalo metodice pro tuto polní zkoušku.

Odběry vzorků

Vzorky půdy byly odebrány na jaře 2004 v rámci odběrů pro stanovení půdního dusíku s tím, že odebráno bylo každé ze čtyř opakování zvlášť. Byly provedeny následující analýzy: pH/CaCl₂, obsah zinku (a dalších TK) - lučavka královská, 2M HNO₃, 0,43M HNO₃, Mehlich III, CaCl₂, CAT, DTPA, NH₄NO₃.

Vzorky rostlin - zrno a sláma - byly odebrány po sklizni, rovněž z každého opakování zvlášť a po vysušení byly zjištěny obsahy zinku a dalších TK.

Laboratorní analýzy byly provedeny dle JPP.

Data, která to umožňovala, byla zpracována statistickým programem NCSS 2000.

Výsledky

V následujících tabulkách se nacházejí průměrné hodnoty pH a průměrné obsahy zinku v půdách a rostlinách.

Tabulka č. 1

	pH (CaCl ₂)
Chrastava	6.1
Lednice	7.2
Lípa	5.3
Staňkov	6.2
Vysoká	6.1

Hodnoty půdní reakce by měly mít vliv na podíly jednotlivých frakcí zinku a tím pravděpodobně také na jeho příjem rostlinami. Je ale nutné vzít v úvahu, že zinek obsažený v půdách je zde „stabilizován“, tedy jeho frakcionace je výsledkem dlouhodobých interakcí, které nebyly narušeny např. náhlým dodáním většího množství zinku z vnějších zdrojů.

Tabulka č. 2

	<i>lučavka</i>	<i>2M HNO₃</i>	<i>0,43M HNO₃</i>	<i>0.01M CaCl₂</i>	<i>M III</i>	<i>CAT</i>	<i>DTPA</i>
Chrastava	53.5	18.1	9.5	6.0	4.3	3.9	2.3
Lednice	53.3	15.1	8.3	0.2	4.5	1.9	1.5
Lípa	51.2	14.7	4.8	3.2	2.3	1.7	1.1
Staňkov	71.1	25.8	15.5	6.9	7.0	7.2	3.7
Vysoká	75.8	26.7	15.2	7.2	8.9	6.8	4.8

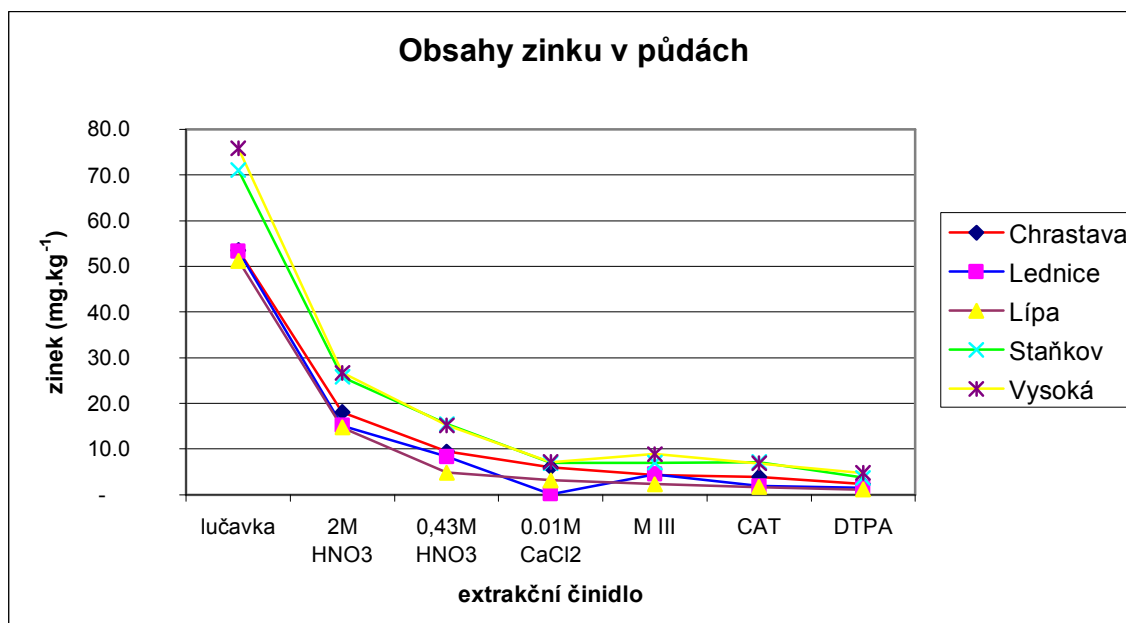
Pozn. zinek v mg.kg⁻¹ sušiny půdy

V tabulce č. 2 jsou výsledky analýz jednotlivými extrakčními činidly. Měření ve výluhu NH₄NO₃ neposkytlo použitelné hodnoty (naměřena záporná čísla). Nejvíce zinku ve výluhu lučavkou královskou obsahovaly půdy ze Staňkova a Vysoké. Toto se opakovalo i u všech dalších použitých rozpouštědel. Byly zjištěny pevné korelace mezi obsahy zinku naměřenými ve všech činidlech, vyjma CaCl₂. Zajímavé je jen velmi malé množství zinku ve výluhu tímto rozpouštědlem v Lednici. Bylo by možné, že tamní vysoce kvalitní půda poutá zinek pevněji, ale potom není zřejmé, proč se stejný efekt nepotvrdil i u dalších slabších vyluhovadel, např. DTPA. Lípa byla stanicí s nejnižším pH, přesto se to nikterak neprojevilo na obsazích labilnějších forem zinku. Hodnoty v DTPA, CAT či M III byly dokonce nejnižší. Je evidentní, že v těchto „běžných“ půdách, kde nedošlo k vnosu větších množství zinku, odrážejí obsahy ve slabších vyluhovadlech obsahy v lučavce či 2M kys. dusičné s tím, že se neprojevila ani kyselá půdní reakce v Lípě. Pokud bychom celé zjištění obrátili a definovali věc tak, že máme výsledky měření vzorků blíže nespecifikovaných půd, daly by nám výsledky možnost prohlásit, že tyto půdy nebyly v nedávné době ovlivněny vnosem většího množství materiálů s vyšším obsahem zinku.

Tabulka č. 3

	<i>zrno</i>	<i>sláma</i>
Chrastava	23.9	9.4
Lednice	22.0	4.9
Lípa	25.2	7.6
Staňkov	27.8	6.0
Vysoká	27.4	9.8

zinek v mg.kg⁻¹ sušiny



Vyšší obsahy zinku v zrnu ječmene byly nalezeny ve Staňkově a Vysoké, což odpovídá vyšším obsahům v tamních vzorcích půd. Nejnižší obsah byl naopak v Lednici, což se dá vysvětlit kvalitou půdy. Je však také na místě upozornit, že zjištěné obsahy se nikterak nevymykají běžným hodnotám, spíše naopak. Neexistuje důvod, proč by na některé z testovaných lokalit mělo dojít k mimořádným výkyvům. Ačkoli byly obsahy zinku v půdě na Lípě nižší než v Chrastavě, zinku obsahovalo zrno z Lípy o něco více. Mohlo by jít o vliv nižšího pH, ovšem nikterak mimořádný. Pokud jde o slámu, je situace nepřehledná. Nejvyšší obsah je opět ve Vysoké, pak ale následuje Chrastava a Lípa. Opět nejméně zinku bylo v Lednici. Statistickou analýzou byly nalezeny korelace mezi zinkem ve slámě a zinkem v půdě v CAT a 2M kys. dusičné v Chrastavě, v lučavce ve Vysoké a M III v Lednici. Mezi zinkem v zrnu a zinkem v M III v Lípě a Chrastavě. Je nutné upozornit, že ke statistickému zhodnocení byly k dispozici vždy pouze čtyři hodnoty, na zjištěné výsledky je tedy třeba nahlížet s patřičným odstupem a považovat je spíše za orientační.

Závěry

- použitá činidla spolu korelovala s výjimkou chloridu vápenatého
- dusičnan amonný ani tentokrát neposkytl měřitelné koncentrace zinku
- nižší pH v Lípě nemělo vliv na frakce zinku v půdě

- v nekontaminovaných půdách dávají dostatečný přehled o riziku kontaminace rostlin i silnější vyluhovadla, jako lučavka královská či 2M kys. dusičná
- pokud půdu analyzujeme extrakčními činidly o různých silách, můžeme na základě výsledků (rozdělení frakcí) posoudit, zdali bylo do půdy v nedávné době vneseno významné množství zinku či nikoli
- frakcionace zinku a jeho příjem rostlinami v této polní zkoušce se dají označit za standardní

Výhled

Tato polní zkouška přiblížila situaci u nekontaminovaných, „přirozených“ půd. V rámci stacionáru „Systémy organického hnojení“ jsou na třech lokalitách založeny kombinace, na kterých se používá kal ČOV v kombinaci s minerálními hnojivy. Proto se v tomto roce sleduje zinek právě na těchto kombinacích a srovnává se na týchž lokalitách s kombinací použitou v této zkoušce, tedy hnojení slámou a minerálními hnojivy. S výsledky budou čtenáři seznámeni v některém z dalších čísel bulletinu.

Hodnocení rybníčních sedimentů

Provažník K., Beránek K., OAPVR Havl.Brod

Zanášení nádrží sedimenty je důsledkem přirozených erozních a transportních procesů, které probíhají v povodí. Sedimentační proces se v posledních desetiletích výrazně zvýšil zejména z důvodu nevyvážených hospodářských aktivit v povodích.

Důsledkem sedimentace je postupné omezování až znemožňování vodohospodářských, biologických a ekologických funkcí vodních nádrží. Celkové množství usazenin ve vodních nádržích ČR je odhadováno na 197 mil. m³, což značně zmenšuje objem akumulace vody a snižuje i míru ochrany krajiny proti povodním.

Rozhodujícím ukazatelem pro možnost využití sedimentů je míra kontaminace rizikovými prvky ve vztahu k vyhlášce č. 13/1994 Sb., o ochraně zemědělského půdního fondu. Pro využití sedimentů k aplikaci na zemědělskou půdu je však důležitá i "hnojivá" hodnota sedimentů, tzn. zrnitostní složení, podíl organické hmoty, pH a obsah živin. Zrnitostní složení sedimentů může být značně rozdílné, což vyplývá ze zákonitostí sedimentačních procesů. S variabilitou zrnitostního složení sedimentů do značné míry koreluje i jejich chemické složení. Látky organické i anorganické povahy jsou poutány především na povrchu nejjemnějších půdních částic splavených z orniční vrstvy zemědělské půdy. Proto se jeví jako vhodný ukazatel pro hodnocení jejich přínosu ke zúrodnění půd přístupný obsah živin, který je používán pro hodnocení úrodnosti v rámci Agrochemického zkoušení zemědělských půd. V těchto rozborech byla zjišťována reakce sedimentů (pH/CaCl₂) a obsah základních živin P, K, Ca a Mg podle Mehlicha III.

Od roku 1995 do konce roku 2004 bylo odebráno a zanalyzováno celkem 207 vzorků sedimentů. Z uvedeného počtu je 110 rybníků „polních“ a 78 rybníků „návesních“ (toto dělení vyplynulo z postupného hodnocení výsledků, kdy návesní rybníky vykazovaly častěji vyšší hodnoty zjišťovaných živin a hlavně rizikových prvků), dále je v souboru 14 rybníků lesních a 5 sedimentů potočních.

Tab. 1 Sedimenty – základní parametry (1995 – 2004)

	zrnitost (% částic < 0,01 mm)	spalitel. látky (% sušiny)	celkový obsah v % sušiny					pH/ CaCl ₂	přístupné živiny v mg.kg ⁻¹ (Mehlich III)			
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO		P	K	Mg	Ca
průměr	28,2	9,68	0,37	0,77	0,71	2,14	0,72	5,97	48	238	341	4406
medián	23,5	9,19	0,33	0,45	0,63	0,60	0,65	6,00	26	211	277	2393
min.	5,40	2,00	0,08	0,06	0,15	0,20	0,19	2,80	1	41	99	882
max.	64,0	24,5	1,09	3,10	1,61	16,82	2,16	7,80	287	699	1640	28500
poč. vz.	65	116	61	57	56	55	55	155	113	114	114	113

Tab. 2 Sedimenty celkem – obsahy rizikových prvků a látek (1995 – 2004)

	mg.kg ⁻¹ suchého vzorku (extrakce lučavkou královskou)										
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	AOX	PCB*
průměr	11,4	34,0	13,0	44,0	32,6	0,16	35,8	81,2	183	34,4	5,25
medián	7,97	0,48	12,4	37,5	28,5	0,11	30,0	28,6	136	31,8	1,75
min.	0,95	0,05	1,90	4,52	4,70	0,02	1,15	5,00	18,7	3,86	0,01
max.	66,5	1660	31,2	251	162	1,20	452	3350	1630	95,0	31,0
poč. vz.	194	202	148	203	203	205	200	203	203	54	13

*suma 7 kongenerů (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) v µg.kg⁻¹

Protože převaha rozborů byla v minulosti prováděna na základě objednávek projektantů, nebo přímo vlastníků jednotlivých nádrží, byl rozsah stanovení převážně podřizován jejich požadavkům, takže často byly prováděny pouze rozborů na obsah rizikových prvků (zhruba v polovině případů nebyla zjišťována „hnojivá hodnota“ sedimentů). Přesný počet jednotlivých stanovení je vždy uveden ve statistickém zhodnocení každé sledované hodnoty.

Odběry vzorků byly prováděny převážně pracovníky ÚKZÚZ ze sedimentárních částí rybníků, v menším množství byly vzorky dodány přímo zákazníkem. V současné době, v rámci samostatného úkolu, jsou již vzorky odebírány podle „Metodického pokynu k využití sedimentů“, zveřejněného na internetové stránce MŽP

<http://www.ceu.cz/Puda/Metodika/Default.htm>

Závěry

- Z uvedených výsledků vyplývá značná variabilita rybníčních sedimentů a to ve všech zjišťovaných hodnotách.
- Zrnitostně zahrnují zkoušené sedimenty prakticky všechny kategorie podle Novákovy klasifikační stupnice pro půdy, přičemž více jak polovinu tvoří sedimenty „středně těžké“; do určité míry je zrnitost odrazem charakteru půd v povodí jednotlivých rybníků.
- Pro zemědělskou půdu je významný obsah organické hmoty v sedimentech, která je základem pro tvorbu humusu. Její množství ovšem rovněž silně kolísá, medián obsahu je 9,19 %.
- Reakce sedimentů je u většiny vzorků v oblasti slabě kyselé a neutrální (56,8 %), kyselá reakce byla zjištěna u 32,9 % sedimentů a zásaditá u 10,3 %. Dá se usuzovat, že po vytěžení a provzdušnění dojde k určitému okyselení sedimentů.
- Obsah přístupných živin podle kritérií pro hodnocení orných půd se v procesu sedimentace mění oproti obsahům v půdách v povodí; prokazují se především nižší obsahy fosforu oproti obsahům zjišťovaným v průměru orných půd, obsahy draslíku jsou podobné obsahům v půdách, naopak obsah hořčíku je téměř dvojnásobný.
- Obsah rizikových prvků hodnocených podle vyhlášky č. 13/1994 Sb. (extrakt lučavkou královskou) ukazuje na nejčastější kontaminaci zinkem (28,4 % vzorků) a kadmíem (22,8 % vzorků). Procento nadlimitních hodnot je vyšší u „návesních“ rybníků.

Vyluhovatelnost a biodostupnost rtuti z půdy a sedimentu

Vlasta Štefanidesová, Martina Malcharková

Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská- Technická univerzita,

17. listopadu 15, 73800 Ostrava - Poruba

Email: vlasta.stefanidesova@vsb.cz, martina.malcharkova@vsb.cz

Klíčová slova: kontaminovaná půda, říční sediment, obsah uhlíku, síry, huminové kyseliny, IR spektra, korelační koeficient, stanovení rtuti, AMA 254

Abstrakt

K analýze byly použity kontaminované vzorky půdy a sedimentu z ostravského regionu. V předložené práci byly provedeny extrakce vodou, slabými extrakčními činidly a zředěnou kys. dusičnou podle příslušných norem. Bylo zjištěno, že při použití těchto vyluhovacích činidel byla koncentrace rtuti ve výluzech menší než 0,001 mg.l⁻¹.

Dále byly vzorky půdy a sedimentu rozděleny síťovým rozbořem dle ČSN do 4 frakcí a byla stanovena koncentrace rtuti v jednotlivých frakcích. Z výsledků vyplývá, že nejvyšší obsahy rtuti byly v nejjemnějších frakcích.

Následovalo stanovení ZŽ pro vzorky půdy a sedimentu a zjišťovala se závislost mezi ZŽ (obsahem organické hmoty) a obsahem rtuti ve vzorcích. Závislost mezi obsahem rtuti a obsahem ZŽ byla prokázána u sedimentu, u půdy nikoli.

Dále byly extrahovány huminové kyseliny postupem dle normy ČSN 441347 a postupem dle Wallschlägera. Podle ČSN byly úspěšně vyextrahovány HK, které obsahovaly vysokou koncentraci rtuti. IČ spektrum takto vyseparovaných HK bylo srovnatelné s IČ spektrem HK uvedeným v databázi. Nenalezla se však výrazná závislost mezi obsahem rtuti a obsahem HK. Druhým postupem dle Wallschlägera se nepodařilo HK vyseparovat.

V literatuře se uvádí, že rtuť je vázána na HK přes síru, a proto byla v uvedených vzorcích stanovena síra a uhlík. U půdy bylo zjištěno, že vzorky s vyšším obsahem síry obsahují vyšší koncentraci rtuti. Avšak u sedimentu tato závislost nebyla prokázána. Nebyla prokázána závislost mezi obsahem rtuti a obsahem uhlíku v půdě ani sedimentu.

Korelace je velmi dobrá v případě závislosti obsahu rtuti na obsahu síry v půdě, obsahu rtuti na velikosti zrna v sedimentu a obsahu rtuti a ztrátou žíháním v sedimentu. Ve všech případech má koeficient determinace hodnotu kolem 0,7. Nízká je korelace v případě závislosti obsahu rtuti na velikosti zrna v půdě, závislosti obsahu rtuti na obsahu uhlíku, jak ukazuje koeficient determinace, který má hodnotu okolo 0,2. U ostatních zjišťovaných závislostí je korelace velmi nízká a koeficient determinace má prakticky nulovou hodnotu.

1. Úvod

Přítomnost Hg v silně kontaminovaných půdách v okolí velkých průmyslových objektů způsobila depozice z koksoven a hutních provozů. Předpokládá se přítomnost kovové rtuti, chloridu rtuťnatého a sulfidu rtuťnatého nespecificky vázaných v matrici. Pro posouzení možného zatížení prostředí stopovými prvky, zvláště pak pozdní působení odpadních látek na spodní vody, jsou důležité znalosti mobility těžkých kovů v půdách. Protože se rtuť v půdách vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích ($< 0,001 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a zbytková rtuť se ve výluzích velmi obtížně analyzuje, nebyl dosud proveden kvantitativní výzkum rozpustnosti rtuti z různých odpadních materiálů a půd vyluhováním různými vyluhovacími činidly. V literatuře nejsou zatím dostupné ani podrobné studie mechanismů, které sledují koncentrace Hg v roztocích v kontaktu s pevnou matricí [1].

Nejtoxictější formou výskytu rtuti je „methylrtuť“ a „ethylrtuť“. Protože však bylo prokázáno, že mikroorganismy jsou schopny na methylrtuť převést také všechny ostatní formy rtuti (HgS , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 atd.) neexistuje tedy méně, nebo více toxická sloučenina [2, 3]. Přibližně 95 % „methylrtuti“ je absorbováno zažívacím traktem živých organismů, biologický poločas setrvání v organismu je přibližně 70 dní [4].

Rtut' tvoří stabilní komplexy s organickými substancemi půd. Z toho důvodu je „zanesená rtut“ v neutrálních, humózních půdách rychle vázána do komplexů a tomu také odpovídá nízká dostupnost rtuti pro rostliny [5]. Průměrné obsahy rtuti v různých typech půd uvádějí koncentrace 0,01 – 0,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Lindsay [6] a Lewisson [7]. Všeobecně se uvádí, že v půdách s vyšším obsahem humusu se vyskytují vyšší obsahy rtuti [8].

Efektivita výluhů je silně ovlivněna množstvím organické matrice nebo pufrujících karbonátů. Dostupnost jednotlivých rozpustných a tím pádem ekologicky závadných frakcí těžkých kovů je ovlivněna mnoha faktory (složením půdy, pH hodnotami a redoxními podmínkami), jak již bylo uvedeno výše, a je důležitá nejen z hlediska biologické látkové produkce, ale také pro zhodnocení očekávaného zatížení spodních vod [9].

Získat další doplňující informace o vlastnostech kontaminovaných vzorků je cílem této práce. Prvním cílem práce předkládané práce je ověřit závislost koncentrace rtuti přítomné v půdách a sedimentech na ztrátě žiháním, protože hodnota ztráty žiháním může vypovídat o množství organické hmoty v kontaminovaném materiálu. Bližší informace o vazbě rtuti může poskytnout údaj o obsahu huminových kyselin, obsahu síry (TS) a obsahu uhlíku (TC) ve vzorku. Protože je přítomnost rtuti v půdě a sedimentu způsobena antropogenní činností, předpokládá se vazba rtuti především na povrchu částic. Ověření vlivu zrnitosti vzorku na obsah přítomné rtuti je posledním cílem této práce.

2. Komplexace huminových kyselin s těžkými kovy

Huminové kyseliny se vyznačují komplexotvornými vlastnostmi. Příčinou těchto vlastností je přítomnost karboxylových a fenolových hydroxylových skupin. Rozpustnost komplexů s vícemocnými kationty závisí na hmotnostním poměru obou složek. Čím je poměrné zastoupení kationtu větší, tím je rozpustnost komplexu menší. Tvorba komplexů je jednou z příčin vyluhovatelnosti kovů z půd a sedimentů huminovými látkami a příčinou zvýšené koncentrace železa a manganu v rašelinných vodách [10].

Zabudováním těžkého kovu do pevného komplexu s humátem dochází k výraznému řádovému snížení toxicity těžkého kovu [11].

Organická hmota je velmi důležitá pro transport rtuti ze suchozemské půdy a mokřad do vody. Mokřiny vzájemně kombinují některé vlastnosti vodního a zemského ekosystému a vytváří hranici mezi oběma ekosystémy. Během období vysoké vody, redukuje mokřiny vodní proud záplavové horní vrstvy vodní plochy, řídí sedimentaci (kontaminujících) usazených částecí. Nadbytek vody způsobuje vysokou biochemickou aktivitu a současně redukuje rozpadové rychlosti vzhledem k limitovanému obsahu kyslíku. Proto mají mokřiny tendenci akumulovat organickou hmotu. Tedy vodné systémy stopových sloučenin, které jako rtuť mají vysokou afinitu k organickým a částecíovým matricím vykazují akumulaci v pobřežních mokřadech, bažinách nebo nivních půdách. Biochemie rtuti v mokřadech se stává komplexnější než biochemie ostatních těžkých stopových kovů, protože frakce usazené anorganické rtuti je methylována. Tak se mokřiny stávají pro aquatický ekosystém jediným zdrojem metylovaných sloučenin rtuti MeHg, navzdory klesající koncentraci totálního obsahu rtuti. [12].

Huminové látky tvoří hlavní frakci (typicky kolem 50 %) přírodní organické hmoty ve vodách a půdách. Zbytek se skládá z různých tříd, skupin jako jsou peptidy, polysacharidy, lipidy a pigmenty. V některých specifických částech ekosystému, t.j. vodních řasách, květech, nebo biofilmech může živá organická hmota také podstatně přispívat k celkovému obsahu organické hmoty. Huminové látky jsou dále rozděleny vzhledem k jejich rozpustnosti. Podle definice: fulvokyseliny (FK) jsou rozpustné v celém rozmezí pH stupnice, huminové kyseliny (HK) jsou rozpustné pouze v alkalických podmínkách a humáty nejsou rozpustné bez destrukce. Tato posloupnost klesající rozpustnosti koreluje se vzrůstající molovou hmotností [13]. Vzhledem k rozšíření a rozmanitosti funkčních skupin jsou HL preferovanými vazebnými partnery pro environmentální stopové prvky.

Výrazné korelace mezi rozpuštěným organickým uhlíkem (DOC) a rtutí, t.j. v odtokové nebo pórové vodě, byly nalezeny v některých transportních studiích, jako je export rtuti a methylrtuti z pobřežních mokřadů do odvodní stružky. Avšak jen velmi málo studií demonstruje chemickou vazbu mezi rtutí a HL během tohoto transportního procesu kromě korelace.

V současné době metody, které mohou měřit koncentrace rtuti v okolních hladinách, neposkytují strukturní informace. Proto je speciace rtuti odhadnuta její kombinací s operativně definovaným chemickým chováním. Na druhé straně, analytické techniky, které

dovolují strukturní identifikace, nejsou obvykle dosti citlivé nebo vyžadují přidavek specifických umělých izotopů rtuti. Následkem toho, chemická povaha vazby mezi speciemi rtuti a HL v přírodních koncentračních hodnotách není dosud zcela stanovena, určena. Avšak rtuť se zdá být vázaná výlučně na HL pomocí funkčních skupin obsahujících síru, jak je dokázáno následujícími experimentálními výsledky.

- 1) Hg-HL a MeHg-HL mají vysoké konstanty komplexity, které vzhledem k principu silných a slabých kyselin a bází mohou jedině objasnit vazbu Hg-S.
- 2) Rtuť nemůže být vytlačena (zaměněna) z Hg-HL kationtovou výměnou nebo konkurencí s mnohem většími množstvími jiných kationtů nebo protonů, které dále indikují, že rtuť musí být vázaná slabými ligandy podle principu HLAB (silné a slabé kyseliny a báze).
- 3) Rozsáhlé studie rentgenové spektroskopie EXAFS (x-ray absorption fine structure) dokazují, že atomy síry byly umístěny během délky vazby rtuti atomů v HK.
- 4) Časově rozdílné angulární korelační studie ukázaly, že přidané izotopy ^{199}Hg se přednostně vázaly s S-ligandy v HK.
- 5) UV degradační experimenty Hg-HL vedly k tvorbě sulfidu rtuťnatého (HgS).

Jestliže rtuť byla vázaná na HL pomocí S ligandů, pak vazba Hg-S-HL může být chemicky inertní za environmentálních podmínek a dostupnost rtuti z těchto komplexů může být velmi nízká. Avšak není známo, zda biotické procesy mohou buď rozrušit vazbu Hg-S v těchto komplexech nebo dokonce metabolizovat celou HL v těchto sloučeninách. Oba procesy v zásadě vzato mohou uvolňovat rtuť, proto nemůže být předem předpokládáno, že Hg-HL je v environmentálně bezpečné vázané formě. Navíc je zcela evidentní, že rtuť původně komplexována HL může později konvertovat na elementární rtuť pomocí (pravděpodobně fotoindukovanou) intramolekulární redoxní reakce. Kromě toho vázané formy Hg-HL mohou aktivně modifikovat rtuťovou speciaci druhým odlišným způsobem: může redukovat Hg^{2+} na Hg^0 a methylovat ji na MeHg^+ . Ve srovnání s její konkurenční biotickou reakcí, se jeví abiotická redukce jako důležitý proces, zatímco abiotická methylace je normálně bezvýznamná. Redukce Hg^{II} ve vodách je částečně snadno indukována (uměle vyprovokována) a role HL v abiotické části této reakce je pravděpodobně zahájena radiací (^{199}Hg) a přenášena elektrony k vázaným atomům rtuti, tudíž působí jako katalyzátor. Konečně, HL brání speciaci rtuti před přímou reakcí s minerálním povrchem, a tím pádem tvorbou povlaku na příslušném povrchu [14].

V článku [14] byla studována reakce rtuti a huminových látek v záplavových povrchových půdách a povrchových sedimentech kontaminované řeky Labe v Německu. V těchto ekosystémech existuje velmi úzký vztah mezi geochemickým cyklem rtuti a organickým uhlíkem. Mezi komplexy rtuti a huminovými látkami (Hg-HL) v údolních nivách a sedimentech existují signifikantní rozdíly. Obě, huminové i fulvokyseliny připívají k vazbě rtuti na sedimenty. Na druhé straně, ultrafiltrační experimenty ukázaly, že rtuť je v půdách údolních niv vázaná výhradně na velké, rozsáhlé huminové kyseliny s nominální molekulovou vahou $> 300\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Následné experimenty kationtové a aniontové výměny dokázaly, že tyto Hg-HK komplexy jsou inertní vzhledem ke konkurenčním kationům a jsou tedy zřejmě převážně elektroneutrální. Doprovodné změny v dostupnosti a rozpustnosti rtuti byly částečně způsobeny vnitřní změnou mezi rozdílnými oxidačně-redoxními stupni (včetně Hg^{1+}). Simultánně byly sledovány Hg^{2+} ionty částečně transformované na těkavé sloučeniny rtuti. Koncentrace sloučenin rtuti s HK rozpustnými ve vodě kontinuálně vzrůstající po proudu řeky indikují, že HK hrají klíčovou roli v obou laterálním i longitudinálním transportu rtuti v ekosystému Labe.

Článek [15] studoval rozmanitost koncentrace a speciace rtuti v sedimentech Baltického moře. Chemické sloučeniny rtuti zasahují do životního prostředí, protože antropogenní aktivity jsou akumulovány především v mořských sedimentech. Distribuce rtuti v Baltickém moři a faktory, které ji ovlivňují dosud nebyly probádány. Vzhledem k složité chemické struktuře spodních sedimentů a proměnlivým podmínkám v Baltickém moři, může být rtuť znovu uvolněna do vody a tím do životního prostředí. Celkový obsah rtuti byl měřen v sedimentech Gdaňské zátoky podél ústí řeky Vistuly (hlavní zdroj) - napříč Gdaňské hlubiny (oblast sedliny), aby se stanovilo rozdělení prvku. Jemný, písčný sediment dna byl odebrán a rozřezán na plátky. Stanovení rtuti spočívalo v kyselém rozkladu vzorku a následovalo spektrometrické stanovení metodou CV-AAS. Byla provedena pětistupňová postupná extrakce, která rozlišuje sloučeniny na ve vodě rozpustné, vázané na HL a nerozpustné sloučeniny. Na základě výsledků byla určena možná stabilita a remobilizace sloučenin. Druhým cílem citované práce bylo ukázat gradienty rtuti ve vertikálních profilech tohoto zkoumaného sedimentu. Celkový obsah rtuti se pohyboval od $28\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ do $844\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Převažovala rtuť vázaná s organickou hmotou a ve sloučenině se sulfidy (resp. 39 % a 49 %). Výsledky ukázaly, že ústí řeky Vistuly je zdrojem rtuti v moři. Vertikální gradienty (sklon) obou celkových obsahů a speciací rtuti v mělkých sedimentech byly prisuzovány jak

remobilizací sedimentů, tak klesající tendenci v antropogenní zátěži prvků uložených v sedimentech.

V článku [16] byla sledována vazba Hg (II) k redukované síře v půdě. Vazba Hg^{2+} s organickými částmi půd a vod určuje transport a přeměnu rtuti v suchozemských a vodních ekosystémech. Byla vyvinuta konkurenční komplexační metoda využívající silné komplexace Hg^{2+} s Br^- pro stanovení Hg^{2+} silně vázané v organických půdách v přirozené a zvýšené koncentraci rtuti. Distribuční koeficienty stanovené v suspenzích bromidu draselného (KBr) pro sorpci původní Hg^{2+} do půdního organického uhlíku (POC). Konstanty K_{POC} jsou v rozsahu od 10^{22} - 10^{23} . K_{SOC} významně klesá s rostoucím přídavkem Hg^{2+} a s klesajícím pH. S použitím dat stanovených rentgenovou absorpcí XANES (x-ray absorption spectroscopy) pro snížené koncentrace organické síry, byla pro modelovou situaci vypočítána konstanta acidity řádu 10^{32} , odpovídající merkpto-octové kyselině. Tato hodnota je srovnatelná s tabelovanými hodnotami $10^{34,5}$ pro Hg^{2+} vázané v merkpto-octové kyselině. Pro koncentrace rtuti, které se vyskytují v přírodě, byly stanoveny konstanty K a hodnoty K_{POC} . Tyto hodnoty K_{POC} byly podobné s konstantami pro různé typy půd organického původu, nacházejících se podél zlomů od suchozemských půd po mokřady, navzdory různým koncentracím rtuti a snížení obsahu organické síry. Tato adsorpční data jsou shodná se závěry z předchozích publikovaných studií rentgenové spektroskopie EXAFS (x-ray absorption fine structure) studované v HK a půdě; Hg^{2+} ionty vázané ve dvousložkových soustavách zahrnující jednu redukovanou síru a jeden kyslík nebo dusík.

Wallschläger et al [17] se zabývali speciacemi rtuti v půdách. Bylo vybráno a testováno nové hodnocení specií rtuti v půdách a sedimentech sekvenční extrakční metodou s důrazem na sledování interakcí mezi rtutí a organickou hmotou. Ke stanovení specií rtuti v povrchových záplavových půdách a povrchových sedimentech podél míst řeky Labe kontaminované rtutí byly použity a současně byly odvozeny informace o potenciální (re)mobilizaci rtuti z těchto forem. Většina celkové rtuti v dnešním ekosystému je vázána v záplavových půdách, které také neustále geograficky odráží historii rekordních emisí. Většina rtuti v obou maticích je silně vázána k organické hmotě, což naznačuje její nízkou dostupnost. Nicméně, byly také objeveny zřetelné rozdíly mezi speciacemi rtuti v záplavových půdách a sedimentech. Rozdělení forem rtuti v záplavových půdách ukazuje vazby, které dokazují silnou fixaci ve srovnání se rtutí vázanou v sedimentech. Tento rozdíl je přisuzován vazbě rtuti s velkým množstvím organické hmoty, která má také pravděpodobně

velkou molovou hmotnost. Srovnáním speciace rtuti v sedimentech bylo nalezeno, že rtuť tvoří slabší formy vazby, které pravděpodobně snadněji uvolňují rtuť. Zejména sedimenty ukázaly celkový nedostatek sulfidických forem vazeb pro rtuť. Byl objeven výrazný geografický trend ve speciích rtuti podél říčních transektů, s velkým proudem se posunuje ze slabších do silnějších forem vazby, pravděpodobně kvůli přibývajícimu spojení s organickou hmotou. Tyto studie ukazují, že speciace rtuti v říčním ekosystému jsou dynamické a odráží chemický mechanismus podložních procesů, jako je distribuce a transport.

Mackay a kol. se v článku [18] zabývali vyhodnocením persistence organických, anorganických a kovových látek. Různá kritéria, zahrnující persistenci (P), bioakumulaci (B), jejich příbuzný faktor bio-dostupnost, toxicitu (T) a možnost transportu velkého rozsahu (TVR) jsou současně aplikována při určování nebezpečnosti a rizik spojených s užíváním komerčních chemikálií na životní prostředí. Zatímco informace kolem kritérií B a T mohou být získané experimentálně užitím standardizovaných testů nebo užitím mnoha bilančních modelů, v případě P a TVR nic takového neexistuje, kromě určitých poměrných degradací v jednotlivých médiích. Ani tyto chemické vlastnosti nemohou být podrobně měřeny v životním prostředí. V tomto článku je soustředěna pozornost na kritérium persistence a jeho vyhodnocení využitím ustálených multimediálních hromadných bilančních modelů. Je dokázáno, že je možno stanovit persistenci všech chemických látek včetně organických, anorganických a kovových využitím běžných metodik, ve kterých je k popisu chování látek ve specifickém prostředí nebo v „jednotkovém světě“, využito hromadných bilančních modelů. Tímto se vyhneme proměnlivému ohodnocení a nadměrně regulované fragmentaci, což je vhodné pokud jsou hodnotící procedury specifické pro zařazení chemikálií. Je podstatné, aby persistence byla hodnocena pouze jako jeden z několika faktorů ovlivňujících nebezpečí a riziko. Regulátor působení musí tedy také odrážet takové vlastnosti jako je toxicita, bioakumulace, počet využití a společné vlastnosti látek.

Studie [19] sleduje sorpci-desorpci iontů olova (II) a rtuti (II). Sorpce půdními koloidy do značné míry určuje biodostupnost těžkých kovů a jejich pohyb v půdě a vodním prostředí. Vzhledem k interakci půdních složek, nemusí sorpční chování přírodních koloidů půdy odpovídat prostému součtu jejich individuálních složek. V této práci byly zkoumány systémy, obsahující binární a ternární modely sorpce iontů Pb^{2+} a Hg^{2+} na montmorillonit z Wyomingu, špatně krystalizovaný ferrihydrit a půdní huminovou kyselinu. Získané výsledky byly

srovnány s chováním sorpce jednotlivých složek. Pro jednotlivé sorbenty, byla sorpce Pb (II) vysoká na HK, průměrná na montmorillonit a nulová na ferrihydrit, zatímco pokles sorpce Hg (II) byl nalezen v tomto pořadí: HK >> ferrihydrit > montmorillonit. Vrstva ferrihydritu na montmorillonitu měla malý vliv na sorpci Pb (II) a Hg (II) jilem. Vrstva HK na montmorillonitu významně zvýšila sorpci obou těžkých kovů, kdežto neočekávaně vrstva HK na ferrihydritu nezvýšila sorpci těžkých kovů. Tento poslední výsledek byl přisuzován blokaci funkčních skupin HK odpovědných za sorpci těžkých kovů (jako např. karboxylová skupina) jako výsledek jejich interakce s povrchem ferrihydritu. Podobné chování bylo zaznamenáno u Pb (II) v ternárních systémech obsahujících HK. Sorpce modelových systémů byla vysoce reversibilní. Výsledky této studie potvrdily, že sorpční chování koloidních částí a těžkých kovů není jednoduchým součtem příspěvků jednotlivých složek, které určují polyfázový model sorbentů. Tímto postupem tedy není možné přesněji interpretovat sorpční procesy v půdě.

Matthiessen [20] sledoval pohybový aspekt redukce iontů rtuti huminovými kyselinami. Ke sledování kinetické reakce mezi HL a Hg (II) byla použita kombinace počítačově řízené titrace s atomovým absorpčním spektrometrem (CV-AAS). Následné vstřikování Hg (II) do nadbytku HK poskytuje údaje o krátkodobé a dlouhodobé změně reakční rychlosti HK. Toto experimentální schéma je vhodné pro zkoumání účinku pH, reakčního času, lehkých a rušivých látek jako chloridy na vytváření elementární rtuti. Získaná data souhlasí s daty z literatury. Hromaděním produkované elementární rtuti na čistém zlatě je možno zvýšit citlivost této metody. Tato metoda umožňuje sledování koncentrací vyskytujících se v přírodě.

Článek [21] se zabývá fotokatalytickým sledováním huminových kyselin v pitné vodě. Běžná pitná voda z pohoří Mourne v Severním Irsku je zušlechťována tradičním procesem koagulace a filtrace. Jako alternativa byla zkoumána vodivostní katalýza. Roztok Aldrich HK ($100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, filtrován přes $0,22 \text{ } \mu\text{m}$ millipore filtr) byl fotolyzován v 0,1% suspenzi Degussa P25 oxidem titaničitým za použití rtuťové lampy. Degradace HK byla sledována s časem měřením barvy v jednotkách Hazenu, 254/400 nm absorbance, fluorescence (excitace 237 nm, emise 400nm) a velikost oddělením vysoce výkonnou chromatografií. Stupeň úplné oxidace byl určen měřením rozpuštěného organického uhlíku, CHSK a uvolněním oxidu uhličitého. Snížení koncentrace HK na polovinu probíhala přibližně 12min. Některé

meziprodukty reakce byly vysoce fluorescentní. Při nedostatku kyslíku, světla nebo oxidu titaničitého nebyla sledována významná degradace.

Wang a kol. [22] studovali vliv HK na transport a přeměnu rtuti v půdě. Nedostupná rtuť byla stanovena (méně než $2,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$) v naplavené půdě, když byl obsah HK-uhlíku (HK-C) vyšší než $0,2 \text{ g.kg}^{-1}$, třebaže bylo přidáno do půdy velké množství rtuti ($8 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Koncentrace rtuti se snížila s růstem HK v purpurově zbarvené půdě. Byly nalezeny vztahy mezi koncentrací HK a organickou rtutí v testované půdě ($r = 0,974$ pro purpurově zbarvenou půdu, $r = 0,979$ pro naplavenou půdu). Zvýšením obsahu HK dochází ke snížení rtuti absorbované rostlinami z půdy. Byl pozorován úbytek rtuti z půdy způsobený mikroby.

Haitzer a kol. [23] se zabývali vazbou rtuti (II) k vodním HL. Byly měřeny podmíněné koeficienty distribuce vazeb Hg (II) do sedmi organicky rozpuštěných produktů (ORP) izolace ORP byly měřeny Hg (II) k ORP. Výsledky ukázaly, že hodnoty koeficientů pro různé typy vzorků (humínové kyseliny, fulvo kyseliny, hydrofobní kyseliny) izolované z různého vodního prostředí byly všechny v rozsahu 1 řádu, vykazující podobnou Hg (II) vazbu prostředí, pravděpodobně zahrnující thiolové skupiny, pro různé produkty izolace. Hodnoty klesající při pH 4 ve srovnání s hodnotami při pH 7, a indikují protonovou konkurenci pro silné uspořádání vazeb Hg (II). Chemické modelování vazeb Hg(II)-ORP při různých hodnotách pH bylo shodné s vazbou Hg (II) a jednou thiolovou skupinou ($\text{pK}_a = 10,3$) a jednou jinou skupinou ($\text{pK}_a = 6,3$) v ORP, která je v souladu se současnými výsledky Hg (II)-ORP vazeb získaných z rozsáhlých rentgenových spektroskopii EXAFS (x-ray absorption fine structure).

Melamed a kol. [24] sledovali mechanismus fyzicko-chemické interakce rtuti s říčními sedimenty. Akumulace rtuti v potravním řetězci, jako důsledek dobývání zlata v Brazílii, byl předmětem znepokojení v koncernu. Reakce rtuti v životním prostředí jsou docela komplikované a mohou být způsobeny různými chemickými formami rtuti. Byly uskutečněny laboratorní experimenty na rozpustnost Hg^0 , komplexaci a sorpci rtuti na říčních sedimentech z regionu těžby zlata v Brazílii. Byla pozorována reaktivita a mobilita rtuti. Výsledky ukazují, že methylrtuť je pohyblivější než iontová rtuť a že přítomnost HK drasticky zvýšila rozpustnost Hg^0 forem. Vzniklý rozpustný komplex má poměrně nízkou reaktivitu ve vzájemném vztahu sediment/voda.

Raspor [25] studoval komplexace různých těžkých kovů přítomných v rozpuštěném stavu v mořské a jezerní vodě, v příslušných stopových koncentracích, s HL izolovanými ze dvou mořských sedimentů a ze sedimentů při ústí řek do moře, rozdílnými pulsními anodovými odizolovanými voltmetry (DPASV) na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE). Na příkladu Zn (II) bylo prokázáno, že cílem této studie bylo získat přímou informaci všeobecného rázu o významu HL pro speciaci určitých těžkých kovů ve sladké a slané vodě. Huminové kyseliny v mořské vodě pocházející z různých sedimentů mají velmi podobné komplexační vlastnosti u Zn (II). V obou typech přírodní vody, je usazená fulvo kyselina méně schopná komplexace se Zn (II) než příslušná HK ze stejného místa. Schopnost komplexace všeobecně klesá v tomto pořadí: EDTA > HK > FK.

Byly také diskutovány problémy adsorpce HK na elektrodě, která poněkud omezuje zkoumání Pb (II) a Cd (II), a účinek pH na množství komplexovaného Zn (II).

Výsledky výzkumu jsou v dobré shodě s již dříve publikovanými závěry o komplexaci HK a těžkých kovů. Vzhledem k nízké koncentraci rozpuštěných HL ve velkých částech oceánu, je účinnost komplexace HL s Cd, Pb a Zn příliš nízká na to, aby ovlivnila speciaci těchto tří těžkých kovů.

3. Pracovní postup a výsledky

Popis vzorků

Ke sledování obecných zákonitostí byl použit vzorek kontaminované půdy (P) ostravského regionu a vzorek sedimentu (S) ze dna Černého potoka z Přívozu. Vzorek půdy se skládal z malých a větších kamínků a měl dehtový zápach. Vzorek sedimentu se skládal z malých a větších kamínků, z kousků trávy a hnilobně zapáchal.

Chemická analýza vzorku půdy a sedimentu nevykazuje znatelné rozdíly mezi složením jednotlivých vzorků. Obsahy majoritních oxidů SiO₂, CaO, SO₃, K₂O a Al₂O₃ jsou v půdě vyšší, než v sedimentu. Obsahy ostatních minoritních oxidů (MgO, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, P₂O₅ a N₂O) jsou v půdě nižší než v sedimentu. Pro určení chemické analýzy vzorků byla použita metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRFS) a byl použit energiově disperzní spektrometr (EDS) SPECTRO X-LAB, firmy SPECTRO Al (SRN).

Stanovení vyluhovatelnosti rtuti z původních vzorků

K vyluhování rtuti z původních vzorků kontaminované půdy P a sedimentu S byla použita slabá vyluhovací činidla (H_2O , H_2SO_4 ($0,009 \text{ mol.l}^{-1}$), KNO_3 ($1,0 \text{ mol.l}^{-1}$), HNO_3 ($2,0 \text{ mol.l}^{-1}$), HCl ($1,0 \text{ mol.l}^{-1}$), CaCl_2 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), EDTA ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)). Koncentrace rtuti ve výluzích z půdy byla většinou menší než $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$. V případě říčního sedimentu došlo k minimálnímu vyloužení rtuti pouze kyselinou dusičnou. V ostatních činidlech byla hodnota koncentrace rtuti opět menší než $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$.

Vyluhovatelnost byla provedena podle [27, 28]. Analýza obsahu rtuti ve výluzích výše uvedenými činidly byla provedena na přístroji AMA-254. Výsledné koncentrace jsou vždy průměrem ze dvou stanovení (*tab. 1*).

Tab. 1 *Koncentrace rtuti vyloužené z půdy a sedimentu pomocí uvedených extrakčních činidel*

Extrakční činidlo	Půda [mg.l^{-1}]	Sediment [mg.l^{-1}]
H_2O	< 0,001	< 0,001
H_2SO_4 ($0,002 \text{ mol.l}^{-1}$)	< 0,001	< 0,001
KNO_3 ($1,0 \text{ mol.l}^{-1}$)	< 0,001	< 0,001
HNO_3 ($2,0 \text{ mol.l}^{-1}$)	< 0,001	0,007
HCl ($1,0 \text{ mol.l}^{-1}$)	< 0,001	< 0,001
CaCl_2 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)	< 0,001	< 0,001
EDTA ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)	0,001	0,001

Úprava vzorků

Vzorky půdy P a sedimentu S byly podrobeny síťové analýze podle normy ČSN 015030 [26] a rozděleny do čtyř frakcí různé zrnitosti, jak je uvedeno v tabulce 1. a 2. Analýza obsahu rtuti v jednotlivých frakcích vzorku půdy a sedimentu byla provedena na přístroji AMA-254, hodnoty jsou uvedeny *tab. 2. a 3.* Dále byla stanovena ztráta žiháním jednotlivých frakcí vzorků, výsledky jsou rovněž uvedeny v *tabulkách 2 a 3.*

Tab. 2 Rozdělení vzorku půdy do jednotlivých frakcí a obsahy rtuti

Frakce	Zrnitost [mm]	Hmotnost [g]	Obsah rtuti [mg.kg⁻¹]	Ztráta žiháním [%]
P1	< 0,2	254	1,588	9,90
P2	0,2 – 0,63	614	0,793	7,00
P3	0,63 - 2	644	0,668	10,82
P4	2-10	750	0,755	8,29

Tab. 3 Rozdělení vzorku sedimentu do jednotlivých frakcí a obsahy rtuti

Frakce	Zrnitost [mm]	Hmotnost [g]	Obsah rtuti [mg.kg⁻¹]	Ztráta žiháním [%]
S1	< 0,2	317	0,993	12,90
S2	0,2 – 0,63	238	0,565	10,15
S3	0,63 – 2	282	0,489	11,63
S4	2-10	354	0,212	10,21

3. Extrakce HK

Extrakce HK podle normy ČSN [29]

K 10 g každé frakce vzorku půdy a sedimentu (P1, P2, P3, P4, S1, S2, S3, S4) bylo přidáno po 50 ml 1 % roztoku NaOH a 50 ml deionizované vody. Suspenze se povařila 10 minut, ochladila a přefiltrovala. HK byly ve filtrátu vysráženy přidáním kyseliny chlorovodíkové HCl (1:1) do kyselé reakce. Sraženina HK se odstředila a za účelem přečištění znovu rozpustila v roztoku 1 % NaOH. Nerozpustný jílový podíl byl odfiltrován a roztokem HCl (1:1) se opět vysrážela HK. K vysráženým HK bylo přidáno 100 ml deionizované vody okyselené 2 ml HCl, směs se promíchala a odstředila. Závěrečné promývání bylo provedeno přidáním 100 ml deionizované vody okyselené 2 kapkami HCl. Suspenze se znovu zamíchala a odstředila (přefiltrovala). Huminové kyseliny byly vysušeny při teplotě 60 °C a zváženy.

Z tab. 4. je patrné, že při extrakci HK z půdy bylo získáno tak malé množství HK, že nebylo možné ani stanovit obsah rtuti v této HK. Dále je zřejmé, že rtuť obsažená v půdě se neuvolnila při extrakci ani do HK ani do filtrátu, získaného po extrakci, ale že zůstala navázaná v půdě. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že tento vzorek půdy obsahuje minimální množství huminových látek, na které by se jinak rtuť navázala.

Tab. 4 Obsahy HK a koncentrace rtuti po extrakci z půdy

<i>Frakce</i>	<i>Obsah rtuti [mg.kg⁻¹]</i>	<i>Obsah rtuti v půdě*</i> [mg.kg ⁻¹]	<i>Obsah HK [%]</i>	<i>Obsah rtuti v HK [mg.kg⁻¹]</i>	<i>Obsah rtuti ve filtrátu** [mg.l⁻¹]</i>
P1	1,588	1,250	0,06	neměřeno	0,001
P2	0,793	0,664	0,06	neměřeno	< 0,001
P3	0,668	0,799	0,06	neměřeno	< 0,001
P4	0,750	0,743	0,01	neměřeno	0,001

Vysvětlivky: * Zbytkový obsah rtuti ve vzorku po extrakci huminových kyselin

** Zbytkový obsah rtuti ve filtrátu po odseparování huminové kyseliny

V tab. 5 jsou uvedeny výsledky extrakce HK ze sedimentu. Ve srovnání s půdou je patrné, že sediment obsahuje více HK. V těchto vyseparovaných HK se stanovila rtuť na přístroji AMA-254 a zjistilo se, že obsahují velmi vysoké obsahy rtuti. I v tomto případě se však veškerá rtuť neuvolnila ze vzorku do vyseparované HK, ale pořád ještě zůstalo velké množství rtuti navázané ve vzorku. Zřejmě je to způsobeno tím, že obsah HK ve vzorku není dostatečně vysoký na to, aby se všechna rtuť navázala na HK. Obsah rtuti ve filtrátu po odseparování HK je u všech frakcí < 0,001 mg.kg⁻¹.

Tab. 5 Obsahy HK a koncentrace rtuti po extrakci HK ze sedimentu

<i>Frakce</i>	<i>Obsah rtuti [mg.kg⁻¹]</i>	<i>Obsah rtuti v sedimentu*</i> [mg.kg ⁻¹]	<i>Obsah HK [%]</i>	<i>Obsah rtuti v HK [mg.kg⁻¹]</i>	<i>Obsah rtuti ve filtrátu** [mg.l⁻¹]</i>
S1	0,993	0,742	2,59	5,450	<0,001
S2	0,565	0,475	0,84	9,445	<0,001
S3	0,489	0,419	2,31	3,585	<0,001
S4	0,212	0,108	0,06	neměřeno	< 0,001

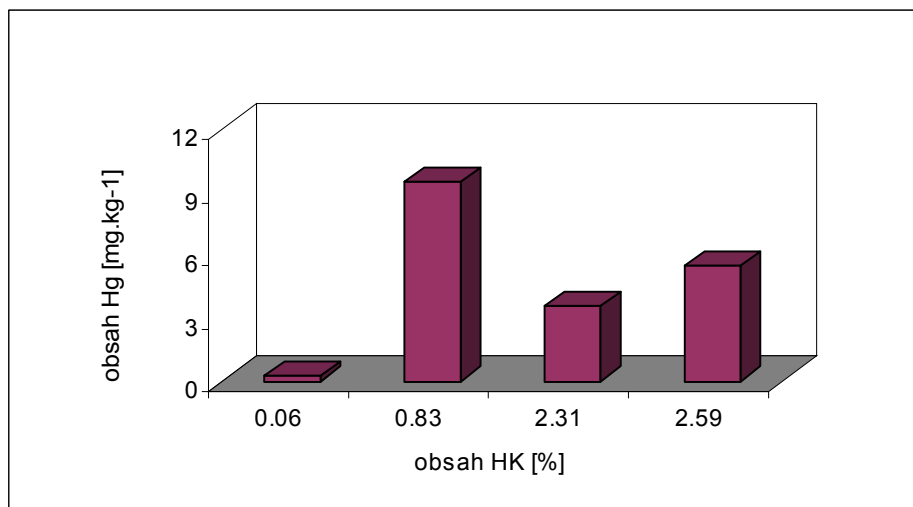
Vysvětlivky: * Zbytkový obsah rtuti ve vzorku po extrakci huminových kyselin

** Zbytkový obsah rtuti ve filtrátu po odseparování huminové kyseliny

Závislost obsahu rtuti na obsahu huminových kyselin

Extrakcí HK ze sedimentu postupem dle ČSN [29] byly vyseparovány HK. Vycházelo se z předpokladu, že rtuť se váže přednostně na molekuly s velkou molovou hmotností, což jsou HK, a proto se očekávalo, že s rostoucím obsahem HK ve vzorku bude vyšší také obsah rtuti ve vzorku. Jak ukazují výsledky v *tab. 5 a graf 1*, není prokazatelné, že závislost opravdu existuje. Rovnice přímky, má tvar $y = 0,7323x + 3,6136$ a hodnota korelačního koeficientu je 0,05, tedy velmi nízká.

Graf 1 Závislost obsahu rtuti na obsahu huminových kyselin v sedimentu



Příprava HK podle Wallschlägera a kol. [17]

K 10 g každé frakce vzorku (P1, P2, P3, P4, S1, S2, S3, S4) bylo přidáno po 100 ml KOH (0,1mol.l⁻¹) a suspenze se nechala dvakrát třepat po dobu 24 hodin. Výtěžek se odstředil centrifugací a filtroval se přes 0,45 µm filtr. Extrakt se okyselil HNO₃ na pH 1 a nechal se stát 24 hodin. Poté se vysrážená HK oddělila od supernatantu odstředěním (nebo filtrací). Huminové kyseliny se vysušily při teplotě 60 °C a zvážily.

I přesto, že byl striktně dodržen postup separace HK dle [26], z výsledků uvedených v *tab. 6. a 7.* je zřetelné, že HK tímto postupem nebyly vyseparovány. Veškerá rtuť obsažená ve vzorku zůstala navázána v půdě a sedimentu. Obsah HK v tomto vzorku půdy a sedimentu je nízký a tento postup není vhodný pro separaci HK z půdy a sedimentu.

Tab. 6 Obsahy HK a koncentrace rtuti po extrakci HK z půdy postupem dle Wallschlägera

Frakce	Původní obsah rtuti [mg.kg ⁻¹]	Obsah rtuti v půdě * [mg.kg ⁻¹]	Obsah HK [%]	Obsah rtuti ve filtrátu s HK** [mg.l ⁻¹]
P1	1,588	1,763	Nevysráženo	< 0,001
P2	0,793	0,994		0,001
P3	0,668	0,721		0,003
P4	0,750	0,692		0,002

Tab. 7 Obsahy HK a koncentrace rtuti po extrakci HK ze sedimentu dle Wallschlägera [17].

Frakce	Původní obsah rtuti [mg.kg ⁻¹]	Obsah rtuti v sedimentu* [mg.kg ⁻¹]	Obsah HK [%]	Obsah rtuti ve filtrátu s HK** [mg.l ⁻¹]
S1	0,993	0,940	Nevysráženo	0,003
S2	0,565	0,666		0,005
S3	0,489	0,523		0,004
S4	0,212	0,253		0,001

Vysvětlivky: * Zbytkový obsah rtuti ve vzorku po extrakci huminových kyselin

** Zbytkový obsah rtuti ve filtrátu s HK po odfiltrování zbytku vzorku

Infračervená spektrometrie

Huminová kyselina, získaná extrakcí vzorku sedimentu (S1) dle [29] byla proměřena na přístroji IR-FT 2000 a získané spektrum bylo porovnáno se spektrem komerčních HK, která jsou uvedena v databázi [30]. Nejcharakterističtější pásma spektra v citované literatuře jsou v oblasti 2924 cm⁻¹ (alifatické uhlovodíky), 1715 cm⁻¹ (C=O vazba v ketonech a karboxylové kyselině), 1656 cm⁻¹ (amino kyseliny), 1616 cm⁻¹ (vazby C=C v aromátech a COO⁻ karboxylů), 1464 cm⁻¹ (alifatické uhlovodíky), 1081 cm⁻¹ (étery) a 772 cm⁻¹ (COO⁻). Spektrum HK izolované v této práci má charakteristické píky při 2928 cm⁻¹ a 2857 cm⁻¹ (alifatické uhlovodíky), 1648 cm⁻¹ (amino kyseliny), 1457 cm⁻¹ (alifatické uhlovodíky), 1081 cm⁻¹ (étery), 779 cm⁻¹ (COO⁻). Podle výše uvedených charakteristických píků můžeme konstatovat, že spektrum vyseparovaných HK je v dobré shodě se spektrem HK uvedeným v databázi [30]. IČ spektra byla získána na přístroji FT-IR 2000 metodou procházejícího světla.

Stanovení TC, TS

Do předem vyžíhaných bentonitových kelímků bylo naváženo po $0,5 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ vzorku půdy (P1-P4) nebo sedimentu (S1-S4). Přidal se akcelerátor – wolfram a železo, tím se podpoří spálení vzorků půdy a sedimentu. Kelímek se vložil do přístroje Leco CS-244. Výsledkem analýzy je informace o celkovém obsahu uhlíku a síry ve vzorku.

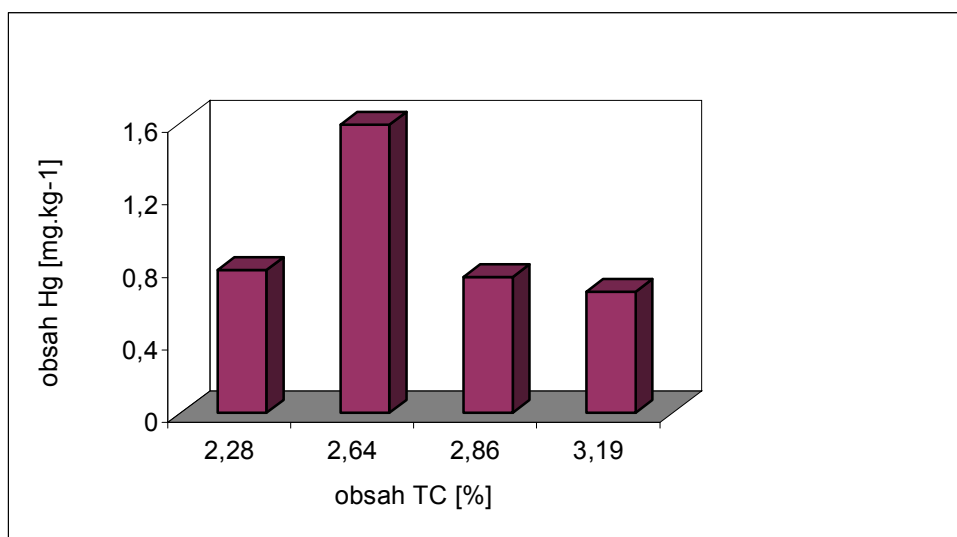
Závislost obsahu rtuti na obsahu TC

Vazbu rtuti ve vzorku ovlivňuje obsah organické hmoty, tak jak uvádí literatura [5]. Podle obsahu uhlíku, hlavní součásti organické hmoty, by tedy bylo možno předpokládat obsahy rtuti. Obsahy uhlíku jsou uvedeny v *tabulce 8 a 9* a závislost obsahu rtuti na obsahu uhlíku je uvedena názorně v *grafu 2 a 3*. Z výsledků vyplývá, že obsah uhlíku (nemusí však být vždy jen organický) ve vzorcích půdy i sedimentu není v korelaci s obsahem rtuti. Rovnice přímky má tvar $y = -0,3202x + 1,8282$. Korelační koeficient má hodnotu 0,08. Pro sediment byly statistickým vyhodnocením nalezeny hodnoty $y = -0,253x + 1,7902$. Korelační koeficient má hodnotu = 0,2407.

Tab. 8 Obsah uhlíku a síry v půdě

<i>Frakce</i>	<i>Obsah rtuti [mg.kg⁻¹]</i>	<i>C [%]</i>	<i>S [%]</i>
P1	1,59	2,64	0,31
P2	0,79	2,28	0,05
P3	0,67	3,19	0,07
P4	0,75	2,86	0,20

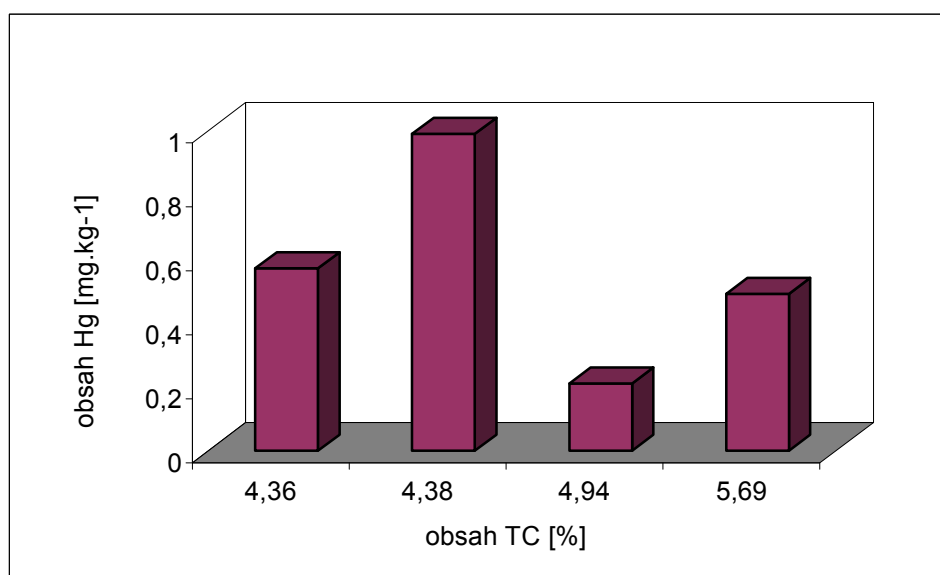
Graf 2 Zavislost obsahu rtuti na obsahu uhlíku v půdě



Tab. 9 Obsah uhlíku a síry v sedimentu

<i>Frakce</i>	<i>Obsah rtuti [mg.kg⁻¹]</i>	<i>C [%]</i>	<i>S [%]</i>
S1	0,99	4,38	0,03
S2	0,57	4,36	0,08
S3	0,49	5,69	0,01
S4	0,21	4,94	0,02

Graf 3 Zavislost obsahu rtuti na obsahu uhlíku v sedimentu



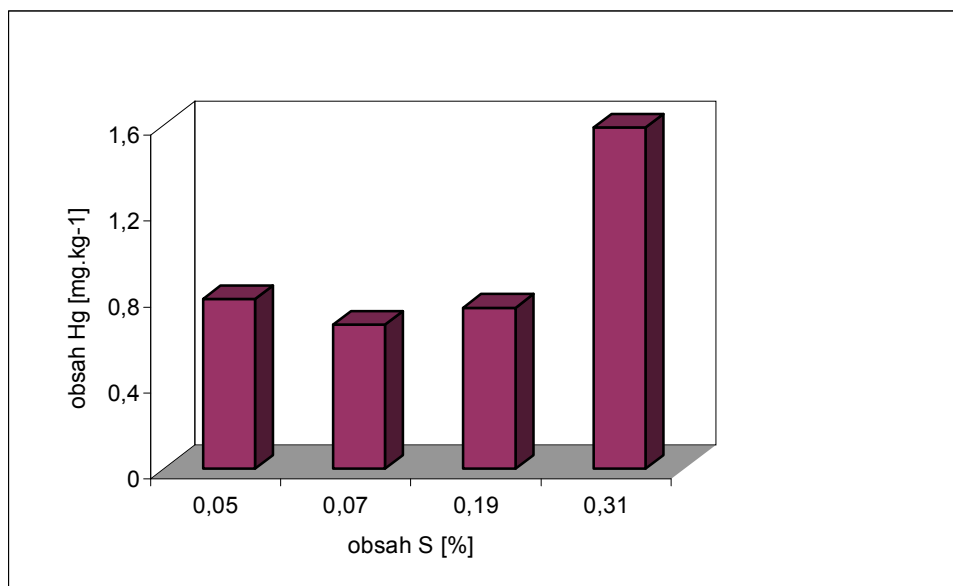
Závislost obsahu rtuti na obsahu síry

Podle literárních údajů je rtuť pravděpodobně vázaná výlučně na HL pomocí funkčních skupin obsahujících síru [14]. Předpoklad vychází z toho, že ionty rtuti tvoří spíše komplexy s anionty síry nebo funkčními skupinami obsahující síru.

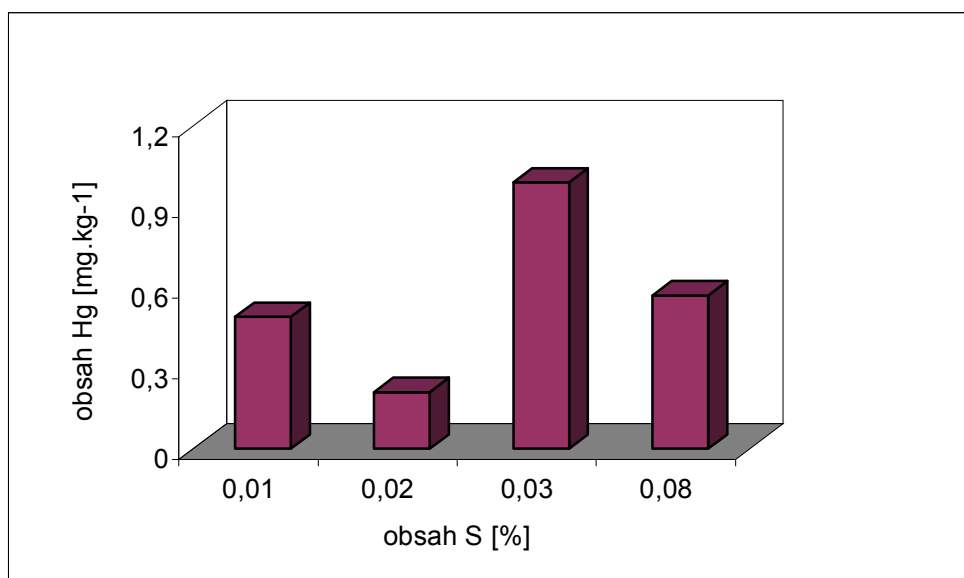
Z výsledků uvedených v *tab. 8. a grafu 4.* lze usoudit, že obsah rtuti lineárně roste s obsahem síry. Vzorek půdy s nejvyšším obsahem rtuti obsahoval i nejvíce síry. Rovnice přímky má tvar $y = 3,0529x + 0,4768$ a korelační koeficient je roven 0,7323.

V případě vzorku sedimentu byla předpokládána stejná závislost jako u půdy. Nicméně literatura uvádí zřetelné rozdíly mezi speciemi rtuti v půdách a sedimentech. Zejména sedimenty ukázaly celkový nedostatek sulfidických forem pro vazbu rtuti [17]. Také ve sledovaném sedimentu je obsah síry nižší než u sledované půdy. Z *tab. 10 a grafu 5* není patrná závislost mezi obsahem rtuti a obsahem síry, jak tomu bylo u půdy (*tab. 8, graf 4*). Rovnice přímky má tvar $y = 1,8276x + 0,501$ a korelační koeficient má hodnotu 0,03.

Graf 4 Závislost obsahu rtuti na obsahu síry v půdě



Graf 5 *Závislost obsahu rtuti na obsahu síry v sedimentu*

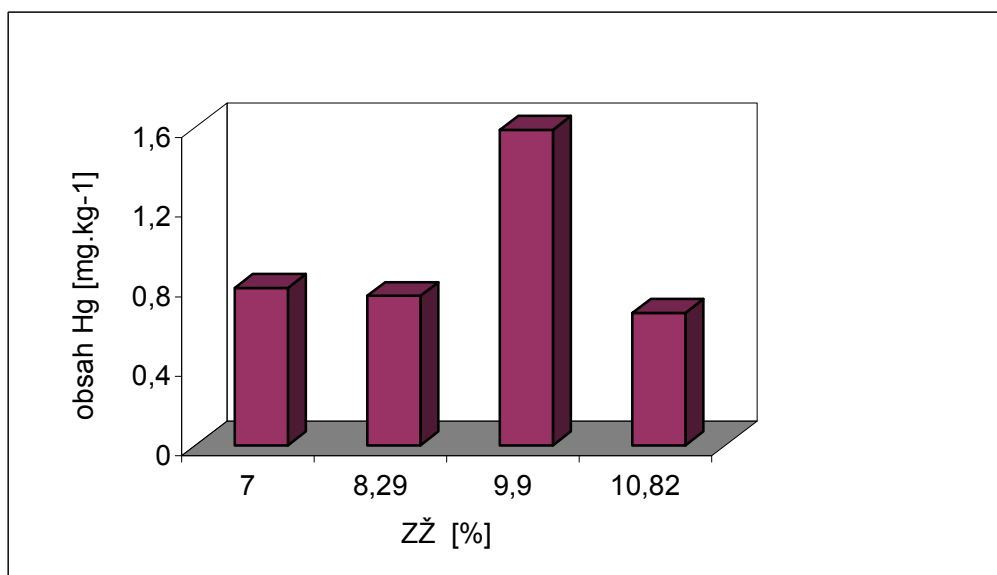


Závislost obsahu rtuti na ztrátě žháním

Předpokládáme-li, že vyšší procento ZŽ v některých případech pravděpodobně může znamenat vyšší podíl organické hmoty, na kterou je rtuť navázána, mohl by se s vyšší hodnotou ztráty žháním zvyšovat i obsah rtuti ve vzorku.

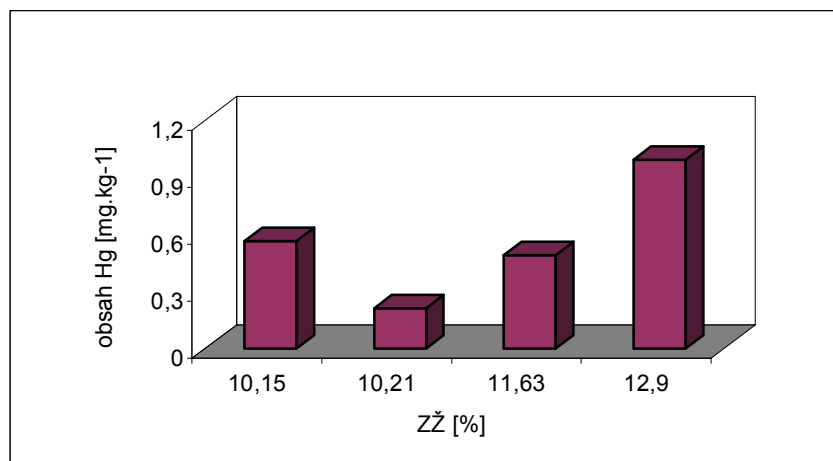
Z výsledků uvedených v tab. 3 a grafu 7 není patrná zřetelná závislost obsahu rtuti v půdě na ZŽ. Zda jde o lineární závislost se nedá s určitostí potvrdit. Rovnice přímky má tvar $y = 0,06 + 0,41x$. Korelační koeficient je roven 0,06.

Graf 6 *Závislost obsahu rtuti na ztrátě žháním v půdě*



Z tab. 2. a grafu 6, kde jsou uvedeny výsledky sledovaných vzorků říčního sedimentu, lze usuzovat o tom, že pravděpodobně existuje lineární závislost mezi obsahem rtuti a ZŽ. Lineární závislosti se řídí rovnicí $y = 0,203 - 1,708x$ a korelační koeficient je roven 0,7. Zde se potvrdil předpoklad, že s vyšší hodnotou ZŽ vzorky vykazují vyšší obsahy rtuti.

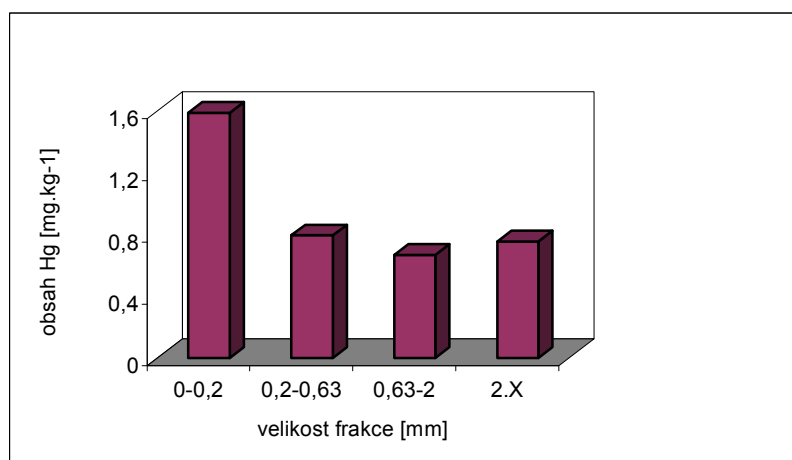
Graf 7 Závislost obsahu rtuti na ztrátě žháním v sedimentu



Závislost obsahu rtuti na velikosti zrna

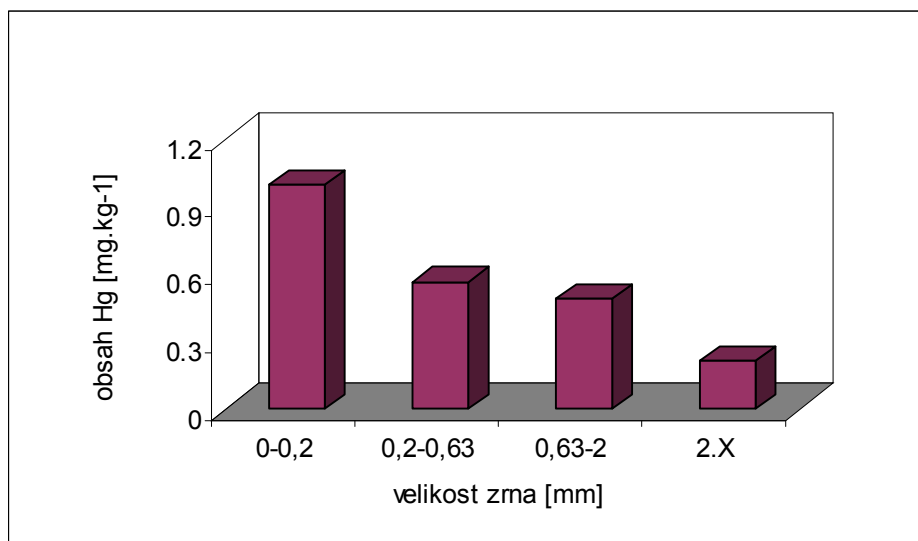
Předpokládalo se, jak uvádí literatura, že nejjemnější frakce (P1) bude obsahovat i nejvyšší obsah rtuti a největší frakce (P4) nejmenší obsah rtuti. Ze získaných výsledků uvedených v tab.2 a grafu 8 je viditelné, že v nejjemnější frakci (P1) je skutečně nejvyšší obsah rtuti a s rostoucí velikostí zrna se snižuje obsah rtuti. Závislost je pravděpodobně exponenciální. Z toho plyne, že předpoklad se potvrdil, obsah rtuti v půdě závisí na velikosti zrna. A výsledky uvedené v tab. 2 jsou v dobré shodě s výsledky uvedenými v literatuře.

Graf 8 Závislost obsahu rtuti na velikosti zrna v půdě



V případě sedimentu se předpokládalo, jako u půdy, že obsah rtuti závisí na velikosti zrna. Z tab. 3 a grafu 9 je patrná, oproti půdě, ještě zřetelnější závislost mezi obsahem rtuti a velikostí frakce. Obsah rtuti ve vzorku lineárně klesá s rostoucí velikostí zrna. Obsah rtuti je v nejjemnější frakci (S1) nejvyšší a v největší frakci (S4) je obsah rtuti nejnižší. Korelační koeficient má hodnotu 0,7 pro lineární závislost.

Graf 9 Závislost obsahu rtuti na velikosti zrna v sedimentu



4. Diskuze a závěr

Cílem práce bylo získat co nejvíce informací o materiálu kontaminovaném rtutí, aby bylo možno předvídat chování těchto kontaminovaných materiálů v životním prostředí a eventuálně odvodit reakční mechanismy, kterými se rtuť dostává do rostlin a následně do potravního řetězce.

Nejdříve byla stanovena vyluhovatelnost vzorku půdy P a sedimentu S slabými extrakčními činidly (H_2O , H_2SO_4 , KNO_3 , HNO_3 , HCl , CaCl_2 , EDTA) a bylo zjištěno, že při použití těchto vyluhovacích činidel prakticky nedochází k uvolňování rtuti z měřeného vzorku půdy P do výluhů. Koncentrace rtuti ve výluzích byla většinou menší než $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$. V případě říčního sedimentu došlo k minimálnímu vyloužení rtuti pouze kyselinou dusičnou. V ostatních činidlech byla hodnota koncentrace rtuti opět menší než $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$. Z čehož plyne závěr, že za takovýchto podmínek se rtuť z půdy prakticky neuvolňuje, ale zůstává v ní

pevně vázaná. Proto se nepředpokládá, že by rtuť měla za těchto podmínek negativní dopad na životní prostředí.

Další sledovanou závislostí byla závislost obsahu rtuti na obsahu huminových kyselin. Bylo zjištěno, že extrakcí půdy a sedimentu dle ČSN [29] lze vyseparovat HK, která obsahuje velké množství rtuti. Ale není patrná zřetelná závislost mezi obsahem rtuti a obsahem HK. Dále se dospělo k poznatku, že extrakcí postupem [11] nedošlo k vyseparování HK. Je to způsobeno pravděpodobně tím, že postup [17] zřejmě není tak citlivý, jako postup [29] a že vzorky obsahovaly malá množství HK.

Jestliže se rtuť váže na HK pomocí S-ligandů, pak vazba Hg-S-HK může být chemicky inertní a dostupnost rtuti z těchto komplexů může být velmi nízká. Avšak není ověřeno, zda biotické procesy mohou rozrušit vazbu Hg-S v těchto komplexech. Vzhledem k výskytu rtuti v zemědělských plodinách (zjištěno při spolupráci s ÚKZÚZ Opava) nemůže být předpokládáno, že komplex Hg-HK je v environmentálně bezpečně vázané formě. Ve sledovaných vzorcích byl stanoven obsah celkového uhlíku (půda má nižší obsah TC oproti sedimentu). Výsledky ukazují, že nebyla prokázána závislost ani u půdy ani u sedimentu.

Následovalo zjištění závislosti obsahu rtuti na obsahu celkové síry. V případě půdy byla zjištěna viditelná závislost mezi obsahem rtuti a obsahem síry, na rozdíl sedimentu, kde tato závislost nebyla prokázána. Výsledky získané v laboratoři bohužel nikdy nemohou přesně předvídat reakční podmínky v přírodě. Mezi speciemi rtuti v půdách a sedimentech existují značné rozdíly, způsobené zřejmě nedostatkem sulfidických forem pro vazbu rtuti v sedimentech. Rtuť v sedimentech je pravděpodobně snadněji uvolňována z komplexů oproti půdě [17].

Dále byla sledována závislost obsahu rtuti na velikosti zrna. Obsah rtuti se snižoval s rostoucí velikostí částic. Tato závislost byla zřetelnější v případě sedimentu než u půdy.

Korelace je velmi dobrá v případě závislosti obsahu rtuti na obsahu síry v půdě, obsahu rtuti na velikosti zrna v sedimentu a obsahu rtuti a ztrátou žíháním v sedimentu. Ve všech případech má koeficient determinace hodnotu kolem 0,7. Nízká je korelace v případě závislosti obsahu rtuti na velikosti zrna v půdě, závislosti obsahu rtuti na obsahu

uhlíku, jak ukazuje koeficient determinace, který má hodnotu okolo 0,2. U ostatních zjišťovaných závislostí je korelace velmi nízká a korelační koeficient má prakticky nulovou hodnotu. Počet výsledků uvedených v této práci však není pro statistická vyhodnocení plně dostačující a bylo by zapotřebí výsledky ověřit na větším množství vzorků kontaminovaných rtutí s vyššími koncentracemi huminových kyselin.

5. Seznam literatury

1. EPRI EA-5176, VOLUME 1, PROJECT 2485-8. Inorganic and Organic Constituents in Fossil Fuel Combustion Residues. Research report. Washington. 1987.
2. ROGERS, R. D. *J. Environ. Qual.* 6, 1977, s. 463.
3. FRIEBERG, L. T.; VOSTAL, J. J. Mercury in the Environment. CRC Press, Cleveland 1972, s. 232.
4. BENEŠ, S.; PABIANOVÁ, J. Přirozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. VŠZ, Praha 1987.
5. FIEDLER, H. J.; RÖSLER, H. J. Spurenelemente in der Umwelt. VEB Gustav Verlag Jena, 1987, s. 275.
6. LINDSAY, W. L. Chemical Equilibria in Soils. New York. Wiley, 1979.
7. LEWISSON, A. A. Introduction to Exploration Geochemistry Calgary, Canada: Applied Publishing Ltd., 1974.
8. ŠTEFANIDESOVÁ, V.; SEIDLEROVÁ, J.; DVORSKÁ, P. Tvoří stabilní komplexy Odpady. č. 11. 2000, s. 23-24.
9. MALCHARKOVÁ M. Diplomová práce. VŠB-TUO Ostrava 2005
10. ŽÁČEK, L.; ŠORM, J. *Využití spektroskopických metod k hodnocení organického znečištění při procesech úpravy vody*. Praha: Zemědělské nakladatelství, 1987, s. 11-17.
11. KOLEKTIV AUTORŮ. Stopové a toxické látky v životním prostředí. Ústí nad Labem: Dům techniky ČSTVS, 1988, s. 42-48.
12. PATRICK, W. H. From wastelands to wetlands. *Journal of Environmental Quality*, 1994, vol. 23, s. 892-896.
13. BLUME, H. P. Organische Substanz. P. Schachtschabel et al. In *Lehrbuch der Bodenkunde*. 11. Auflage. Ed. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart. 1984, s. 47-66.

14. WALLSCHLÄGER, D.; MADHUKAR, V. M.; DESAI; et al. How humic substances dominate mercury geochemistry in contaminated floodplain. *Journal of Environmental Quality*, Sep/Oct 1998, vol. 27, no. 5, s. 1044-1054.
15. BELDOWSKI, J.; PEMPKOWIAK, J. Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere*, vol. 52, 2003, s. 645-654.
16. SKYLLBERG, U.; et al. Binding of Mercury (II) to Reduced Sulfur in Soil Organic Matter along Upland-Peat Soil Transects. *Journal of Environmental Quality*, May/Jun, vol. 29, no. 3, 2000, s. 855-865.
17. WALLSCHLÄGER, D.; MADHUKAR, V. M.; DESAI; et al. Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a Contaminated River Transect. *Journal of Environmental Quality*, Sep/Oct, vol. 27, no. 5, 1998, s. 1034-1044.
18. MACKAY, D.; et al. Towards Consistent Evaluation of the Persistence of Organic, Inorganic and Metallic Substances. *Human and Ecological Risk Assessment*, , vol. 9, no. 6, Oct 2003, s. 1445.
19. CRUZ-GUZMAN, M.; et al. Sorption-Desorption of Lead (II) and Mercury (II) by Model Associations of Soil Colloids. *Soil Science of America Journal*, , vol. 67, no.5, Sep/Oct 2003, s. 1378.
20. MATTHIESSEN, A. Kinetic aspects of the reduction of mercury ions by humic substances. I. Experimental design. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, , vol. 354, no. 5-6, 1996, s. 747-749.
21. EGGINS, B. R.; PALMER F.; et al. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Water research*, , vol. 31, no. 5, May 1997, s. 1223-1226.
22. WANG, D. Y.; et al. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant systems. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 95, no. 1-4, April 1997, s. 35-43.
23. HAITZER, M.; AIKEN, G. R.; RYAN, J. N. Binding of mercury (II) to aquatic humic substances: Influence of pH and source of humic substances. *Environmental Science and Technology*, , vol. 37, no. 11, Jun 1 2003, s. 2436-2441.
24. MELAMED, R.; et al. Mechanisms of physico-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: Relative mobility of mercury species. *Journal of Geochemical Exploration*, , vol. 58, Issues 2-3, April 1997, s. 119-124.
25. RASPOR, B.; et al. Studies in Seawater and Lake Water on Interactions of Trace Metals with Humic Substances isolated from Marine and Estuarine Sediments. *Marine Chemistry*, , vol. 15, 1984, s. 231-249.

26. Norma ČSN 015030 Stanovení zrnitosti síťovým rozbořem. Účinnost od 1.1. 1969, Praha.
27. MŽP ČR Metodická příručka pro stanovení vyluhovatelnosti odpadů. Praha, 1997.
28. Vyhláška MŽP č. 13/1994 Sb., k zákonu č. 334/1992 Sb. O ochraně půdního fondu.
29. Norma ČSN 441347 Stanovení huminových kyselin.
30. VAN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPRACHER, H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixoures. Amsterdam: Scientific Publishing Company, 1976, p. 293.

Polychlorované bifenyly - PCB

Ing. Jan Šnejd. ÚKZÚZ. OAPVR Planá nad Lužnicí

Definice PCB

Zkratka PCB se používá pro označení skupiny polychlorovaných uhlovodíků – bifenyly, se sumárními vzorci $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, o molekulové hmotnosti od 189 do 499 (podle obsahu chloru), složených teoreticky z 209 isomerních a homologovaných členů - tzv. kongerenů. V praxi se jedná o těžko oddělitelné směsi s obsahem chloru od cca 30-60 %, které byly vyrobeny působením elementárního chloru na bifenyly za katalytického účinku železa nebo chloridu železa. Výsledkem bývá směs PCB sestávající z různých kongerenů.

PCB jsou velmi zdravotně a toxikologicky nebezpečné látky a mají nepříznivý vliv na životní prostředí a lidské zdraví. PCB jsou bezbarvé tekutiny bez zápachu se střední až vysokou viskozitou, biologicky i teplotně velmi stabilní, a to i za teploty 300 °C, nehořlavé, prakticky nerozpustné ve vodě, rozpouští se však dobře v organických rozpouštědlech a tucích. K tepelné destrukci PCB dochází až při teplotách nad 1 000 °C. V průmyslovém měřítku se vyráběly více než 50 let a exportovaly se jako chemikálie nebo obsažené ve výrobcích téměř do všech zemí světa, lze je tedy považovat za globální polutanty. Jejich výroba skončila v osmdesátých letech s tím, že jejich používání pokračuje v některých výrobcích dodnes.

Na základě dobré rozpustnosti, nízké tenze par, díky vysoké viskozitě, tepelné stabilitě, chemické rezistenci, vysoké dielektrické konstantě a schopnosti snižovat hořlavost prostředí byly používány jako součást chladících a izolačních kapalin do transformátorů, jako změkčovadlo pro umělé hmoty, v mazivech, brusných olejích, v nátěrových látkách a lepidlech, v různých těsněních, nehořlavých látkách. Použití našly jako hydraulické kapaliny, v teplotnosných a hydraulických systémech a v bezuhlíkovém kopírovacím papíru, jako kapaliny přenášející teplo apod. PCB se vyznačují též vysokou trvanlivostí, což ovlivnilo rovněž možnost jejich využití. Jejich perzistence však představuje pro životní prostředí velký

problém, neboť PCB s více než 5 atomy chloru jsou všeobecně těžce odbouratelné, což přispělo k tomu, že tyto látky jsou dosud velmi rozšířené a staly se všeobecným problémem znečištění životního prostředí.

Rozličné formy aplikace a způsoby využití PCB

V zásadě existuje rozdíl mezi uzavřenou a otevřenou formou systému využití PCB. Zatímco se PCB u uzavřených systémů nacházejí v nějakých vhodných obalech, skříních či pouzdech a od životního prostředí jsou takto odděleny, mohou u otevřených systémů tyto látky přijít s životním prostředím přímo do kontaktu.

Ve stavebnictví připadá v úvahu zvláště využití ve vnitřních prostorách (např. domácí technika), v tabulce jsou uvedeny všechny podstatné obory využití, které připadají v úvahu. Jeden významný způsob využití ve stavebnictví představují dlouhodobé pružné hmoty používané k utěšňování spár, kde slouží jako změkčovadla. Tyto spárovací hmoty jsou vyráběny na bázi polysulfidových umělých pryskyřic a jsou dosud známé pod obchodním označením Thiokol – spárovací hmota. Podíl PCB u těchto materiálů se pohybuje běžně mezi 15 a 20 %, v některých případech činí až 40 %.

<i>PCB v uzavřených systémech</i>	<i>PCB v otevřených systémech</i>
Malé kondenzátory, především u osvětlovacích těles	Trvanlivé těsnící spárovací hmoty Laky a nátěrové hmoty Lepidla
Transformátorové oleje	Stropní desky Umělé hmoty Opláštění kabelů

Otevřený systém využití PCB je podle literatury (PCB-směrnice Nordrhein-Westfalen NRW, „Směrnice pro vyhodnocování a sanaci zátěží PCB stavebních materiálů a stavebních dílů v budovách“), zvláště u budov ohrožených, které byly budovány v 70tých letech. Použití těchto látek vyvrcholilo v letech 1964 až 1972.

Ekologické a zdravotní hodnocení PCB

Když byly zjištěny nebezpečné vlastnosti PCB a rizika plynoucí z jejich používání, začalo se s jejich likvidací, mnohdy nekontrolovanou a někdy také nelegálními způsoby. Důsledkem těchto činností je rozptýlení PCB v životním prostředí.

Výzkumu v oblasti PCB se věnuje řada projektů na celém světě. Jsou zaměřeny na způsoby jejich odstraňování, způsob chování PCB v životním prostředí, jejich přestup mezi jednotlivými složkami životního prostředí a rovněž na analytické metody stanovení PCB.

Na základě pokusů se zvířaty bylo zjištěno, že toxicita PCB je poměrně malá. Zkoušky na subakutní a chronickou toxicitu se soustřeďují na karcinogenní, imunotoxické a neurotoxické účinky. Při dlouhodobých pokusech s krysami byl zjištěn zvýšený počet jaterních tumorů. Převládá názor, že u PCB se nejedná přímo o látky gentoxické, ale o tzv. promotory, tzn. látky rakovinotvorné účinky podporující.

Při tomto ekologickém, zdravotním a toxikologickém hodnocení PCB vycházíme z představy, že člověk přijímá po celé období svého života velmi nepatrné subtoxické množství. U PCB a látek u nichž zatím nebyly prokázány přímé toxické účinky se jedná o tzv. prahovou hodnotu látky. Lze potom definovat maximální přípustné množství jako tzv. akční práh.

Toto přípustné každodenní přijaté množství (TDI - tolerable daily intake) bývá většinou udáváno v $\mu\text{g/kg}$ tělesné hmotnosti/den.

Použití této hodnoty TDI k hodnocení příjmu PCB ve stravě a inhalací vzduchu kontaminovaného PCB, se jeví dnes často jako problematické, neboť směs kongerenů používaných ke zkouškám na zvířatech se dost výrazně liší od složení kongerenů, které se nalézají v konkrétní výživě nebo v daném vzdušném prostoru. Ze zjištěných dat lze usoudit na to, že vyšší chlorované kongerény PCB jsou zřetelně toxičtější než ty nižší chlorované kongerény PCB, které v daném prostoru převládají.

V Německu je často uváděna jako sanační hodnota koncentrace PCB v ovzduší 300 ng/m^3 a jako intervenční, směrná hodnota 3.000 ng/m^3 . Tyto hodnoty se dosti významně

mění v ostatních státech Evropy a to nahoru i dolů a ukazují na poměrně velké nejistoty při hodnocení toxicity PCB.

Jako směrná hodnota TDI uvedená výše se pro vzdušný prostor používá 3.000 ng/m³ a jako základní toxikologická hodnota TDI 1 µg PCB/kg tělesné váhy/den. Tato hodnota představuje za nepříznivého předpokladu extrémní expozici (24 hodin/den pobyt v prostoru kontaminovaném PCB po 365 dnů v roce za celkovou dobu života) a existuje konvence, že tato TDI- hodnota může být vyčerpaná maximálně do přijetí 10 % PCB ze vzduchu v daném prostoru, což představuje značnou bezpečnostní - vůli.

Dále je mít na zřeteli, že za základ TDI- hodnoty je vzat příjem směsi PCB, kde je předpokládán výrazně větší podíl vyšších chlorovaných kongenerenů PCB než je tomu u typicky se vyskytujících směsí PCB ve vzduchu v uzavřeném prostoru.

Celkově je tedy zjištěno, že při překročení směrových hodnot obsažených v německých směrnících pro PCB je v dosahu zdravotní péče provést patřičnou prevenci. Akutní zdravotní riziko nelze očekávat ani při překročení tzv. prevenčních hodnot.

V mnoha zemích Evropy začal již před delší dobou proces sanace budov vzhledem k materiálům obsahujícím PCB, což jsou zejména elastické hmoty sloužící k utěšňování spár. Nejenom v Německu, kde již v několika spolkových zemích existuje dokonce specifické znění směrnic o odpadech, ale právě tak i v skandinávských zemích a ve Švýcarsku se provádí potřebná inventarizace a následující sanační opatření. To provádí s rutinou specializované odborné firmy a vede to k nemalému uklidnění veřejnosti. Ale i v Rakousku uvědomělost v tomto směru pozvolna stoupá a i internacionalizace hospodářství přispívá k tomu, že tento problém materiálů obsahujících PCB v budovách vystupuje do popředí a je odborně a kompetentně řešen.

V České republice je řešena problematika PCB přijetím Zákona o odpadech č. 185/2001 Sb. Posléze nabyla zkratka PCB i jiného významu, než jaký má v organické chemii. Zákon totiž definuje (v souladu se směrnicí č. 96/59/ES) PCB v § 26 písm. a jako polychlorované bifenyly, polychlorované terfenyly, monometyltetrachlordifenylmetan, monometyldichlordifenylmetan, monometyldibromdifenylmetan a veškeré směsi obsahující jednu nebo více z uvedených látek v celkové koncentraci těchto látek vyšší než 50 mg/kg.

Výskyt PCB a inventarizace v ČR

Používání PCB bylo ještě v nedaleké minulosti rozšířeno v mnoha průmyslových oborech, lze je proto nalézt v různých dosud provozovaných i záložních zařízeních, kam byly přidávány nebo jimi byla zařízení plněna. Vyskytují se v odpadech (stejně jako ve vyřazených zařízeních), ale i v kontaminovaných zeminách, stavebních hmotách, říčních sedimentech, odpadních kalech a podobně. Za kontaminované se tyto materiály podle zákona označují tehdy, pokud v nich koncentrace překročí 50 mg/kg PCB.

Česká republika převzala směrnici Rady č. 96/59/ES ke zneškodňování polychlorovaných bifenyly a polychlorovaných terfenyly do zákona o odpadech 6. 185/2001 Sb. a tím vznikla pro Českou republiku povinnost inventarizace PCB a zařízení s nimi a jejich odstranění do konce roku 2010. CeHO - specializovaná složka VÚV T.G.M. - byla pověřena Odborem odpadů MŽP zajišťováním činnosti vedoucích k jejich inventarizaci. Zákon o odpadech, který stanovuje podmínky pro tuto inventarizaci, platí již od 1. 1. 2002, inventarizace zařízení však není dosud ukončena a inventarizace PCB (tj. kontaminovaných zemin a omítek splňujících koncentrační podmínku zákona) prakticky ještě nezačala. Důvodem jsou zejména nejasnosti v stávajících právních předpisech.

Likvidace PCB v ČR

V České republice prakticky se v současné době provádí odstraňování PCB pouze vysokoteplotním spalováním. Jediná vyhovující spalovna PCB je spalovna SPOVO, s. r. o., v Ostravě. Je to tzv. jednoproudá s kapacitou 1,5 t/hod odpadů a provozní disponibilitou cca 7 000 hod/rok. Umožňuje spalovat a zneškodňovat všechny nebezpečné odpady včetně odpadů s obsahem chloru, vysokým obsahem síry a vysoce stabilních organických látek. Spalovna je schopná zneškodnit přibližně 156 tun kapalin s obsahem PCB za rok.

Zpracováno podle zahraničních pramenů a podle Vodohospodářské technicko-ekonomické informace VTEI 2/2005 pro potřeby BULLETINU OAPVR

Možnosti využití toxikologických testů při kontrole kvality čistírenských kalů.

Karel Petrášek. ÚKZÚZ Plzeň

V odborných kruzích, ale i v zemědělské praxi se stále vede diskuse, zda je používání čistírenských kalů v zemědělské výrobě je přínosem, nebo se jedná o likvidaci nepříjemného odpadu rozptýlením v půdním profilu. Pokud vyjdeme z trendů, jak se vyvíjí praktické řešení problematiky čistírenských kalů v okolních státech, je zřejmé, že i tam je situace podobná jako u nás. S postupným rozvojem zemědělského využívání dochází i rozvoji metod hodnocení kvality kalů a následně i k hledání dalších řešení (kompostování, ukládání na skládky až po spalování). Na rozdíl od našich podmínek je v západních státech většinou podstatně vyšší zatížení zemědělské půdy chovanými hospodářskými zvířaty a tedy i jistá nadbytečnost organických látek původem v čistírenských kalech.

Je skutečností, že se v čistírenských kalech koncentruje většina látek, které s rozvojem hospodářské činnosti a rozvojem spotřeby obyvatelstvo v denním životě běžně používá. Nejedná se jen o toxické prvky („těžké kovy“), ale i o nejrůznější výrobky organické chemie, případně látky vznikající jejich postupným rozkladem. V kalech jsou však zastoupeny i zbytky nejrůznějších látek obsažených v lécích a dalších hygienických přípravcích, které jsou schopny významně ovlivňovat půdní prostředí, zejména rozvoj půdních mikroorganismů a dalších živočichů, důležitých pro normální funkci koloběhu živin a organických látek. Nelze opomenout ani zvýšenou koncentraci patogenních organismů, jejichž výskyt souvisí s koncentrací obyvatel na relativně malé ploše.

Lze říci, že je vytvořena základní kostra legislativních předpisů, které ač nejsou dokonalé a vždy odpovídají stupni poznání a momentálnímu společensko - politickému klimatu v době schvalování předpisu, dávají určitý návod, jak v praktickém užití postupovat. Posuzování kvality kalů je prováděno na základě výsledků chemických rozborů, které jsou porovnány s limitními hodnotami uvedenými v předpisech. Je logické, že rozsah stanovení je omezený a vychází ze stupně našeho poznání, našich znalostí o nebezpečnosti sledovaných rizikových látek, ale i na našich analytických možnostech.

Pro posouzení možného ovlivnění jednotlivých složek životního prostředí, je vedle chemické vhodná i toxikologická analýza, která je založena na stanovení toxických efektů, jako je např. inhibice růstu, mortalita apod., u vybraných rostlinných a živočišných druhů. Toxikologické metody byly využívány nejprve v hydrobiologii a jedním ze zakladatelů této vědní disciplíny byl i akademik Silvestr Prát, který k posuzování vhodnosti závlahové vody využíval vegetační testy na hořčici bílé (*Sinapis alba*), kdy byla využita citlivost klíčících rostlin na přítomnost toxických látek.

V osmdesátých letech minulého století se velice intenzivně pracovalo na využití testů při posouzení toxických vlastností nejrůznějších látek odpadního charakteru a jejich možného vlivu na okolní prostředí. V naší legislativě se podařilo zakotvit základní sadu testů při posuzování vlastností odpadů ukládaných na skládku.

Stanovení ekotoxicity je prováděno jednotnými metodami na vybraných testovacích organismech :

- a) na rybách *Poecilia reticulata* nebo *Brachydanio rerio* (96 hodin)
- b) na vodních korýších *Daphnia magna* (doba působení 48 hodin)
- c) na vodních řasách *Raphidocellis subcapitata* nebo *Scenedesmus subspicatus* (doba působení 72 hodin)
- d) na vyšších rostlinách *Sinapis alba* (semeno, doba působení 72 hodin)

Tyto testovací organismy předepisuje vyhláška č. 376/2001 Sb. a podrobnosti metodických postupů a způsob hodnocení testů upravuje Metodický pokyn odboru odpadů MŽP ke stanovení ekotoxicity, který je zveřejněn ve Věstníku ministerstva životního prostředí, částka 6 z června 2003. Nejnověji uvádí testy ekotoxicity Vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.

Uvedený metodický postup plně použitelný pro potřeby ukládání odpadů na skládky, kde je předpokládáno vyluhování vodou. Pro testování čistírenských kalů použitých na zemědělské půdě, lze předpokládat, že testy na rybách a vodních korýších představují jinou skupinu organismů, než je při použití kalů na zemědělské půdě zasahována.

Pro správnou volbu testu je potřebné vycházet jednak charakteristických vlastností testovaného materiálu, ze specifických vlastností toxické látky a z našich možností izolovat látku ve formě vhodné pro provedení testů.

Základní vodní výluh, který je u odpadů předepsán s největší pravděpodobností neuvolňuje všechny látky, které jsou v kalech přítomny a které mohou mít negativní vliv na půdní prostředí. Dalším neopomenutelným aspektem je skutečnost, že ve výluhu vodou v těchto materiálech je obsaženo velké množství živin, které při krátkodobých testech velmi snadno zastrou toxický vliv látek a účinek se jeví jako stimulační.

Stručný přehled použitelných metod:

- 1) Test inhibice růstu na řase *Scenedesmus subspicatus* a *Selenastrum capricornutum* podle normy ČSN EN 28692 (ISO 8692). Doba trvání testu je 72 hodin, při teplotě $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ve vhodných nádobkách obsahujících minimálně 50 ml testovaného roztoku. Test se provádí při kontinuálním osvětlení 6 000 – 10 000 luxů.
- 2) Test inhibice růstu kořene *Sinapis alba*. Doba trvání testu je 72 hodin, provádí se při teplotě $20 \pm 1^\circ\text{C}$ v termostatu bez osvětlení. Vyhodnocení se provádí změřením délek všech kořenů v testované látce i v kontrole a vypočte se průměrná délka kořene.
- 3) Test toxicity na okřehku menším *Lemna minor*. Jde o test, který je přechodem k terestrickým testům. Jde o plovoucí rostlinu, 5 – 25 mm velkou s jedním kožovitým lístkem a jedním kořínkem, v normálních zdravých podmínkách vytváří kolonie tvořené 2 – 5 lístky. Testy probíhají za stálé teploty $24 \pm 2^\circ\text{C}$ a osvětlení 6 500 – 10 000 luxů. Doba trvání testu je 7 – 25 dnů, základní doba je 7 dnů, ale je-li to potřebné, je nutno ji upravit tak, aby bylo dosaženo konce fáze exponenciálního růstu. Kontrola se provádí nejčastěji zjišťování počtu lístků, lze však zjišťovat i velikost listové plochy nejčastěji ve třídních intervalech a po ukončení testu. Sleduje se stupeň poškození listové tkáně, která se projevuje ztrátou chlorofylu, zbělením a následným rozmočením tkáně lístku, v literatuře označovaná jako **nekróza**. Obdobně je možné sledovat i barevné projevy – zežloutnutí tkáně lístků – **chloróza**. Hodnotí se také účinek testované látky na celkovou produkci biomasy.

Podmínkou platnosti testu je :

- za dobu trvání testu v kontrole vrostle minimálně osminásobně počet lístků,
- hodnota pH v kontrolním vzorku by neměla vzrůst o více než 1,5.

Vyhodnocení se provádí buď pomocí růstových křivek obdobně jako u řasových testů, vyhodnocením plochy pod křivkou, nebo se vyhodnocení provede porovnáním konečné hmotnosti biomasy.

Výhodou této metody je možnost rychlého zaznamenání stavu pomocí digitálního obrazu a následným vyhodnocením grafického zpracování obrazu, získat údaje o celkové listové ploše a počtu lístků. Vyhodnocení pomocí digitálního snímání je velmi rychlé a nezasahuje významně do průběhu testování. Lze jej tedy zařadit častěji než za tři dny a zkvalitnit hodnocené růstové křivky.

- 4) Posledním testem o němž se zmíním, je semichronický test s hořčicí bílou *Sinapis alba*. Doba trvání testu 14 – 16 dní. Sleduje se růst rostlin v pevném mediu, živná agarová půda obohacená o testované látky. Nejčastěji se pracuje ve dvou paralelních stanoveních s 20 semeny v kelímku. Vyhodnocení se provádí po ukončení testu (po objevení pravých lístku) změřením délky kořenů a porovnání s kontrolou se vypočte zkrácení kořene. Za významné se považuje zkrácení o 30 procent. Odstřižené lodyhy se vysuší při 105°C a zváží a vypočítá se průměrná hmotnost rostliny v kelímku. Dalším doplňujícím hodnocením jsou rozdíly ve vzhledu testovaných rostlin. Obdobně lze vhodnou metodou zjišťovat další ukazatele – velikost plochy děložních a pravých listů, rozdíly v barvě apod.

Uvedené metody jsou vhodné pro operativní posouzení toxického účinku látek, které pokud jsou přítomny v kalech z čistíren odpadních vod, způsobují změny v půdním prostředí a v konečné podobě mají vliv i na kvalitu našeho života. Podstatná část úspěchu využívání těchto metod spočívá ve zvládnutí metod úpravy vzorku a v přípravě testovacích roztoků a půd. Rutinní zvládnutí metod a dostatek zkušeností s hodnocením výsledků, je podmínkou pro správnou interpretaci získaných výsledků a následně i objektivním rozpoznáním rizik spojených s aplikací čistírenských kalů na zemědělské půdě.

Jistě bychom mohli vyjmenovávat další používané metody, které využívají k testování nejrozličnější půdní organismy např. hlísty, roupice, žížaly, chvostoskoky, brouky a další. Tyto metody jsou jistě zajímavé, ale jejich provádění vyžaduje většinou určité zázemí pro chov testovacích organismů. Tím jsou také nákladnější a většinou jsou využívány pro potřeby řešení výzkumných úkolů.