

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Mobilita rizikových prvků v půdním a vodním prostředí v okolí těžby manganu

Jan Gebrt

Bakalářská práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jan Gebrt**
Osobní číslo: **C19155**
Studijní program: **B0588A130001 Chemie a technologie ochrany životního prostředí**
Téma práce: **Mobilita rizikových prvků v půdním a vodním prostředí v okolí těžby manganu**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na geofaktory, které ovlivňují mobilitu a biodostupnost prvků v životním prostředí. Dále se zaměřte na postupy vzorkování životního prostředí a přípravy reálných vzorků k chemické analýze.
2. V rámci experimentální části práce navrhnete vzorkovací plán studované oblasti, odeberte vzorky a analyzujte je na obsah vybraných rizikových prvků. Výsledky diskutujte z hlediska mobility prvků ze zdroje znečištění do okolí a z hlediska stavu staré ekologické zátěže.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Kateřina Hrdá, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Dominika Josefová**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 28.6.2022

Jan Gebrt

Poděkování

Děkuji paní Ing. Kateřině Hrdé, Ph.D., za odborné vedení práce, konzultace, cenné rady a doporučení, které mi byly při psaní závěrečné bakalářské práce velkým přínosem. Dále bych chtěl poděkovat paní laborantce Dagmar Kopicové za její pomoc při experimentální části. Také bych chtěl ještě poděkovat paní doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D., a paní Ing. Dominice Josefové za jejich podporu a odborná doporučení při zpracování této kvalifikační práce.

ANOTACE

Cílem této bakalářské práce bylo navrhnout a realizovat experiment, ve kterém byla hodnocena mobilita vybraných rizikových prvků v prostředí staré ekologické zátěže, pomocí analýzy obsahu těchto prvků ve vzorcích vod a půd. Teoretická část práce je soustředěna na tematiku vlastností a efektů „těžkých kovů“. Dále je popsána historie a charakteristika studovaného prostředí. A poslední část rešerše je věnována standardním postupům odběru, přípravy a analýzy vzorků složek životního prostředí. V experimentální části lze nalézt použité postupy odběru, přípravy a analýzy vzorků. Výsledky byly zpracovány do map zobrazujících mobilitu prvků ve studovaném prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

těžké kovy, mobilita, životní prostředí, vzorky

TITLE

Mobility of risk elements in soil and water environments in the vicinity of manganese mining

ANNOTATION

The aim of this bachelor's thesis was to design and implement an experiment in which the mobility of selected risk elements in the environment of old ecological load was evaluated, using the analysis of the content of these elements in water and soil samples. The theoretical part of the work is focused on the properties and effects of "heavy metals". The history and characteristics of the studied environment are also described. And the last part of the research is devoted to standard procedures for sampling, preparation and analysis of samples of environmental components. In the experimental part you can find the used procedures of sampling, preparation and analysis of samples. The results were processed into maps showing the mobility of elements in the studied environment.

KEYWORDS

heavy metals, mobility, environment, samples

OBSAH

0	ÚVOD.....	13
1	TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1.1	Rizikové prvky.....	14
1.1.1	Kadmium.....	15
1.1.2	Olovo.....	15
1.1.3	Arsen.....	16
1.1.4	Železo.....	17
1.1.5	Mangan.....	18
1.1.6	Hořčík.....	19
1.1.7	Chrom.....	20
1.1.8	Níkl.....	21
1.1.9	Zinek.....	21
1.1.10	Měď.....	22
1.2	Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost prvků.....	23
1.2.1	Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost rizikových prvků v půdním prostředí.....	23
1.2.1.1	pH.....	23
1.2.1.2	Redoxní vlastnosti.....	24
1.2.1.3	Půdní vlastnosti.....	24
1.2.2	Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost rizikových prvků ve vodním prostředí.....	26
1.2.2.1	Tvrdost vody.....	26
1.2.2.2	Velikost částic.....	26
1.2.2.3	Obsah organické hmoty.....	27
1.3	Charakteristika lokality studované v rámci bakalářské práce.....	28
1.3.1	Historie studované lokality.....	29

1.3.2	Geologická charakteristika studované lokality	30
1.3.2.1	Prostředí Železných hor	30
1.3.2.2	Prostředí hlušiny zbylé po těžebním průmyslu	31
1.4	Odběr vzorků a příprava vzorků k analýze	32
1.4.1	Odběr vzorků	32
1.4.1.1	Odběr vzorků vod	32
1.4.1.2	Odběr vzorků zemin	33
1.4.2	Příprava vzorků	34
1.4.2.1	Extrakční postupy	36
1.5	Analýza odebraných vzorků	37
1.5.1	Optická emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou	37
1.5.2	Absorpční atomová spektrometrie	38
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
2.1	Odběr vzorků	40
2.1.1	Vzorkovací plán	40
2.1.2	Vzorkovací protokol	40
2.2	Příprava vzorků	44
2.2.1	Příprava vzorků vod	44
2.2.2	Příprava vzorků půd	44
2.2.3	Příprava referenčních standardů	45
2.3	Analýza vzorků	45
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	47
4	ZÁVĚR	58
5	POUŽITÁ LITERATURA	59

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Schéma zachycující vliv faktorů na mobilitu kovů v životním prostředí a následná rizika.....	28
Obrázek 2: Mapa studované lokality a okolního prostředí [23].....	29
Obrázek 3: Geografické rozložení železných hor na mapě české republiky [24].....	30
Obrázek 4: Rodochrozit (vlevo) a Kutnohorit (vpravo) [26] [27].....	31
Obrázek 5: Spessartin (vlevo), Rodonit (uprostřed) a Sursassit (vpravo) [28] [29] [30].....	31
Obrázek 6: Pyrolusit (vlevo), Pyrit (uprostřed) a Kurchatovit (vpravo) [31] [32] [33].....	32
Obrázek 7: Teleskopický vzorkovač pro odběr povrchových vod (foto: vlastní).....	33
Obrázek 8: Trubkový hloubkový vzorkovač pro odběr podpovrchových vod (foto: vlastní).....	33
Obrázek 9: Trubicový žlábkový vzorkovač (foto: vlastní).....	34
Obrázek 10: Proces kvartace [38].....	35
Obrázek 11: Podíl zachovaných/odstraněných čtvrtin procesu kvartace [39].....	35
Obrázek 12: Schéma běžné struktury ICP-OES zařízení [44].....	37
Obrázek 13: Schéma běžné struktury AAS zařízení [46].....	39
Obrázek 14: Vzorový protokol o odběru vzorků vod a půd.....	42
Obrázek 15: Mapa odebraných vzorků, lokací jejich odběru a rozložení vzorkovaných objektů. Oblasti jednotlivých hald jsou vyznačeny zeleně. Hranice okolních obcí jsou vyznačeny červeně.....	44
Obrázek 16: Mapa mobility manganu ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.....	51
Obrázek 17: Mapa mobility kadmia ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.....	52
Obrázek 18: Mapa mobility železa ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.....	53
Obrázek 19: Mapa mobility arsenu ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.....	54

Tabulka 1: Seznam vzorků a klíčových informací o jejich odběru	43
Tabulka 2: Parametry a informace o připravovaných standardech	45
Tabulka 3: Výsledné koncentrace vybraných kovů v půdách.....	47
Tabulka 4: Výsledné koncentrace vybraných kovů ve vodách	48
Tabulka 5: Průměrné koncentrace a mezní indikátory znečištění vybraných rizikových prvků [48] [49] [50].....	49

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AAS – Atomová absorpční spektrometrie

ATP – Adenosintrifosfát

DNA – Deoxyribonukleová kyselina

EDTA – Kyselina ethylendiamintetraoctová

EPA – Environmental Protection Agency

ICP – Indukčně vázaná plasma

J – jih (světová strana)

OES – Optická emisní spektrometrie

ORP – Oxidačně redukční potenciál

PE – Polyethylen

pH – Vodíkový exponent (angl. „potential hydrogen“)

RNA – Ribonukleová kyselina

S – sever (světová strana)

V – východ (světová strana)

Z – západ (světová strana)

0 ÚVOD

Antropogenní činnost je téměř vždy spojena s negativním působením na životní prostředí. Oblasti průmyslu jako výroba chemikálií, petrochemický průmysl, těžební činnost, metalurgie, energetika a odpadové hospodářství mohou svojí činností v životním prostředí zvyšovat obsah znečišťujících látek a rizikových prvků. Látky s toxickými účinky jako organická rozpouštědla, těžké kovy a kyselé exhaláty mohou znečistit půdní, vodní i atmosférické prostředí a přetrvávat v něm mnoho let. V důsledku látkových cyklů pak tyto látky mohou přestupovat do rostlin, zvířat i člověka. Kontaminanty jsou, pokud neexistuje jiná možnost zpracování, běžně ukládány do vyhrazeného prostoru. Kvůli potenciálnímu nebezpečí úniku uložených kontaminantů je třeba průběžně monitorovat stav na území vyhrazeného prostoru a na jeho hranicích s okolním prostředím. Pokud ale situace potenciálního úniku má závažné následky nebo monitoringem hranic vyhrazeného území je naměřen trend indikující zhoršující se stav, je třeba preventivně analyzovat, jak by se dané látky, v případě úniku z vyhrazeného prostoru, v okolním životním prostředí pohybovali. Z tohoto hlediska by měla být těmto látkám a postupům, jak jejich potenciální mobilitu v daném prostředí analyzovat, věnována zvýšená pozornost, převážně tedy v místech poblíž lidských obydlí a zemědělských ploch.

Mangan je nedílnou součástí moderního průmyslu. Je používán v oblastech jako výroba oceli, výroba barviv a k produkci manganistanu draselného, oxidačního činidla běžně využívaného ve zdravotnictví, v chemickém průmyslu a pyrotechnice. Dalším podstatným využitím, které v dnešní době zvyšuje poptávku po manganu, je výroba galvanických článků, které mohou být využívány např. v elektromobilech. Vzhledem k ekonomickému potenciálu nevyužitých rudných ložisek existuje snaha najít a vytěžit jakákoli nová ložiska.

Vzhledem k výše uvedenému bylo cílem této práce zhodnotit mobilitu vybraných rizikových prvků z lokality odkaliště starého těžebního odpadu z těžby manganu u Chvaletic do nejbližšího okolí pomocí analýzy těchto prvků ve vzorcích vod a půd. A na základě výsledků analýzy se pokusit odhadnout závažnost znečištění těžkými kovy na území odkaliště a v jeho okolí.

1 TEORETICKÁ ČÁST

Bakalářská práce je zaměřena na posouzení mobility vybraných rizikových prvků v okolí staré ekologické zátěže. V teoretické části práce je tedy pozornost věnována: vlastnostem a účinkům rizikových prvků, vlastnostem životního prostředí ovlivňujících mobilitu a biodostupnost prvků, charakteristice studovaného prostředí a přípravě vzorků životního prostředí pro kvalitativní a kvantitativní analýzu. Pro studium a pochopení mobility prvků v životním prostředí jsou výše uvedené informace nezbytné, a proto byly zpracovány detailněji v následujících kapitolách.

1.1 Rizikové prvky

Rizikovými prvky v této práci myslíme prvky periodické tabulky nalezené ve studovaném prostředí, které mohou mít negativní vliv na životní prostředí, na přítomné ekosystémy nebo na člověka. Velkou součástí této široké definice je skupina těžkých kovů.

Termín těžké kovy nemá přesnou definici, nicméně jako těžké kovy jsou běžně označovány kovy, které mají hustotu přesahující 5 g/cm^3 . Obecně lze těžké kovy identifikovat na základě jejich fyzikálních vlastností, chemické reaktivity a hlavně fyziologických a toxických účinků na živé organismy. Často uváděnými zástupci těžkých kovů jsou: rtuť (Hg), olovo (Pb), kadmium (Cd), měď (Cu), nikl (Ni), chrom (Cr), železo (Fe), mangan (Mn), zinek (Zn) a kobalt (Co). Polokovy jako arzén (As), selen (Se), bór (B) a antimon (Sb) jsou také často zařazovány do této skupiny kvůli svému toxickému působení. Častými vlastnostmi uváděných zástupců jsou vysoká rozpustnost ve vodě, toxicita a schopnost bioakumulace. U některých byly prokázány i karcinogenní účinky [1] [2] [3].

V této práci jsme se rozhodli sledovat následující prvky: kadmium (Cd), olovo (Pb), arsen (As), železo (Fe), mangan (Mn), hořčík (Mg), Chrom (Cr), Nikl (Ni), Zinek (Zn) a Měď (Cu). Důvody pro studium této skupiny prvků jsou jejich vlastnosti a účinek na živé organismy, historický výskyt ve studovaném prostředí a možnost uvolnění do prostředí bývalou těžební činností.

1.1.1 Kadmium

Kadmium je měkký, stříbrnomodrý kov zařazovaný do skupiny těžkých kovů. Má velmi dlouhý biologický poločas (15–30 let), především kvůli jeho nízké rychlosti vylučování a schopnosti bioakumulovat se v krvi, ledvinách a játrech. Nadměrná expozice kadmiu a jeho sloučeninám je spojena s negativními účinky akutní a chronické toxicity. Potenciální příznaky akutní otravy z vdechování kadmiového prachu nebo výparů zahrnují bolesti hlavy a hrudi, kašel, horečky a slabost. V případě požití solí kadmia pak dochází k poruchám trávicího traktu, bolestem hlavy, svalové křečím, závratím a tělesným křečím. Chronické vdechování může způsobit plicní dušnost nebo chronickou bronchitidu. Potenciální toxické účinky v důsledku chronické nadměrné expozice vdechováním nebo požitím jsou anémie, poškození ledvin, osteomalacie a osteoporóza. Onemocnění „Itai-itai“ je onemocnění skeletu spojené s poruchou ledvin způsobenou kadmiem a je připisováno vysokému perorálnímu příjmu kadmia v potravě a vodě. Vyznačuje se progresivní demineralizací kostí s bolestivými klouby a kostmi. Kadmium a jeho sloučeniny jsou také uvedeny jako lidské karcinogeny. Pozorované změny DNA, jako důsledky otravy v experimentálních modelech savčích buněčných kultur, vyšších rostlin a intaktních zvířat, zahrnují sníženou přesnost syntézy DNA, opravy mikrobiální DNA, genové mutace a chromozomální abnormality [1] [4].

Kadmium je obecně všudypřítomné v životním prostředí. Vyskytuje se téměř ve všech půdách, povrchových vodách a rostlinách, a je považováno za potenciální hrozbu pro volně žijící druhy zvířete. V půdách se kadmium vyskytuje v různých formách. Nachází se v minerálech, organických sloučeninách, ve struktuře silikátů (tzv. reziduální frakce), okludované na oxidy železa a manganu, ve výměnné formě a ve vodorozpustném stavu jako součást půdního roztoku. V silných oxidačních podmínkách je kadmium schopno tvořit stálé minerály a hromadit se ve fosfátech a biogenních usazeninách. Nejčtenější, nejstabilnější a nejvíce mobilní formou kadmia je ion Cd^{2+} [1] [5].

1.1.2 Olovo

Olovo je modrobílý, stříbřitý, šedý kov vyznačující se vysokou lesklostí a reakcí na vzduch, kdy po vystavení dochází k rychlému zmatnění povrchu. Je velmi měkký a tvárný, snadno se taví, odlévá a dále zpracovává. Je nejčastěji uváděným zástupcem skupiny těžkých kovů. Toxické účinky otravy olovem jsou různé, je však prokázáno, že děti jsou v porovnání s dospělými náchylnější k otravě olovem v důsledku vyšší absorpce v gastrointestinálním traktu

a permeabilnější hematoencefalické bariéry. Mezi nejčastější neurotoxické účinky expozice olovu jsou poruchy chování, učení a koncentrace a snížená intelektuální kapacita. V případě chronické expozice olovu, můžeme převážně u dospělých pozorovat vysoký krevní tlak, poškození reprodukčních orgánů, anémii, periferní neuropatii, poškození mozku (např. encefalopatie), onemocnění ledvin včetně nevolnosti, zvracení, anorexie a malátnosti [1] [6] [7].

Olovo patří mezi nejrozšířenější z těžkých kovů, nachází se prakticky ve všech složkách přírody. Olovo má vysokou afinitu ke tvorbě komplexů s nerozpustnými huminovými látkami, což vede k fixaci a imobilizaci tohoto prvku v humusových vrstvách půdy. Váže se převážně na jílové minerály, oxidy manganu, hydroxidy železa a hliníku a organickou hmotu [5].

1.1.3 Arsen

Arsen je ocelově až tmavě šedý, lesklý, křehký polokov. V malých koncentracích se přirozeně vyskytuje po celém světě. Je stabilní na suchém vzduchu. Při vystavení vlhkému vzduchu ztrácí lesk, povrch oxiduje a vytváří černou modifikaci arsenu. Arsen je obecně toxický pro rostliny i zvířata a anorganické soli arsenu jsou prokázány karcinogeny u lidí. Toxické účinky arsenu na lidské zdraví sahají od kožních lézí po rakovinu mozku, jater, ledvin a žaludku. Nicméně ačkoli je arsen pro člověka karcinogenní, důkazy pro arsenem indukovanou karcinogenitu u jiných savců jsou vzácné. Paradoxně existují také důkazy o tom, že arsen je nutričně nezbytný nebo alespoň prospěšný ve velmi nízkých koncentracích tzv. esenciální. Negativní účinky způsobené nedostatkem arsenu jako je špatný růst a inhibovaná schopnost reprodukce byly zaznamenány u savců krmených stravou obsahující méně než 0,05 mg As/kg, ale nikoli u savců krmených stravou dosahující alespoň 0,35 mg As/kg. [1] [8] [9].

Arsen patří mezi běžně se vyskytující prvky. Vyskytuje ve vzduchu, ve vodách, v půdě a prakticky ve všech živých tkáních. Arsen je všudypřítomný v životním prostředí a běžně je spojován s kyselým odvodňováním hornin. Do vzduchu se uvolňuje vulkanickou činností, zvětráváním minerálů a rud obsahujících arsen a komerčními nebo průmyslovými procesy [9].

1.1.4 Železo

Železo je druhým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře, z níž tvoří cca 5 %. Elementární železo se v přírodě vyskytuje jenom zřídka, častěji se vyskytuje v jednom z jeho dvou stabilních oxidačních stavů (Fe^{2+} nebo Fe^{3+}), většinou jako součást solí a minerálů [1].

Železo je esenciálním prvkem. Je zásadní pro oxidačně-redukční procesy u lidí a při transportu kyslíku. Železo je složkou mnoha esenciálních proteinů, jako jsou hemoglobin, různé cytochromy, proteiny Fe-síra, Fe-aktivované enzymy a proteiny pro skladování a transport železa. Železo se tedy podílí na mnoha rozhodujících procesech v těle, např. přenos kyslíku z plic do tkání a transmembránový přenos elektronů. Železo je také důležité pro zdravý imunitní systém a nervovou soustavu. Jídlo je hlavním zdrojem železa v běžné populaci. Jediným zdrojem hemového železa jsou živočišné tkáně, zatímco mezi zdroje nehemového železa patří např.: obiloviny, semena luštěnin, ovoce, zelenina a mléčné výrobky. Běžná denní spotřeba železa pocházejícího z potravy se pohybuje v oblasti 10–14 mg. Pitná voda s obsahem 0,3 mg/l přispívá k dennímu příjmu cca 0,6 mg, což je cca 2–8 % doporučené denní dávky [1].

Nejčastějším problémem příjmu železa u lidí je anémie způsobená právě jeho nedostatkem. Příznaky spojené s nedostatkem železa jsou únava, malátnost a celkový pocit chybějící energie. Většina z nich má původ v nedostatku transportovaného kyslíku do tkání. Kromě toho může dojít ke snížené aktivitě imunitního systému, jelikož železo je nezbytné pro správnou funkci enzymů v imunitních buňkách a signálních drahách. Kojenci s nedostatkem železa mohou trpět opožděným motorickým zráním, kognitivní dysfunkcí, narušeným růstem, celkovou slabostí a sníženou funkcí střev. Negativní následky spojené s nedostatkem železa jsou častější než ty spojené s jeho nadměrnou konzumací. Akutní otravy železem se vyskytují většinou náhodně, např.: když dítě požije velké množství pilulek obsahující vyšší koncentrace železa. Následují obvykle pak běžné příznaky jako silné zvracení, průjem a bolesti břicha, ale může dojít i na vážné následky. Pokud se železo v tkáních bioakumuluje v dostatečných koncentracích může dojít k zánětu spojivek, choroiditidě či retinitidě. Chronická intoxikace železem je často spojena s genetickými a metabolickými onemocněními, opakovanými krevními transfuzemi nebo nadměrným příjmem. Část lidské populace je ročně diagnostikována symptomy přetížení železem nebo hemochromatózou. Příznaky hemochromatózy mohou zahrnovat: chronickou únavu, artritidu, srdeční onemocnění, cirhózu, rakovinu, cukrovku, onemocnění štítné žlázy, impotenci a sterilitu. Průměrná letální dávka železa je 200–250 mg/kg tělesné hmotnosti, ale smrt nastala už při požití nízkých dávek, a to už při 40 mg/kg tělesné hmotnosti. Vysoká hladina železa v pitné vodě byla identifikována jako katalyzátor oxidačního stresu, stimulant

růstu bakterií a může zvýšit pravděpodobnost autoimunitních onemocnění u geneticky predisponovaných jedinců. Železo je spojováno s oxidativními volnými radikály, a proto může být faktorem pro urychlené stárnutí. Pacienti s Alzheimerovou nebo Parkinsonovou chorobou mají často zvýšený obsah železa v mozku. Je ale nepravděpodobné, že by příjem 0,4–1 mg/kg tělesné hmotnosti za den měl u zdravých osob jakékoliv nežádoucí účinky. Nejčastěji je nadměrná koncentrace železa v těle způsobena nedostatkem mechanismů pro buněčnou sekreci a tělesné vylučování. Nadbytek v buňkách vede ke vzniku labilního neboli reaktivního železa, které se pravděpodobně podílí na indukci oxidačního poškození životně důležitých buněčných složek. Zatímco akumulace železa v těle může časem vést k neurodegenerativním procesům a rychlejšímu stárnutí [1].

1.1.5 Mangan

Mangan je přechodný kov s chemickými vlastnostmi podobnými železu, ale na rozdíl od něj má tři v přírodě se vyskytující stabilní oxidační stavy: Mn^{2+} , Mn^{3+} a Mn^{4+} . V půdě se většinou vyskytuje ve formě oxidů a hydroxidů a je jedním z nejrozšířenějších kovů [1] [9].

Mangan je nezbytný prvek pro všechny organismy. Podílí se na enzymatických systémech a působí jako enzymový kofaktor. Je důležitou sloučeninou pro enzymy zapojené do metabolismu sacharidů, aminokyselin, proteinů, lipidů a sterolů a oxidativní fosforylace generující buněčnou energii ve formě adenosintrifosfátu (ATP). Mangan se podílí na funkci mnoha orgánových systémů a je potřebný pro normální funkce imunitního systému, regulaci krevního cukru, produkci buněčné energie, reprodukci, trávení a růst kostí. Mangan spolupracuje s vitamínem K na podpoře srážení krve. Má důležité antioxidační vlastnosti jako součást superoxiddismutázy, která je jedním z hlavních obranných mechanismů těla proti škodlivým volným radikálům. Další funkce manganu v lidském těle jsou při stavbě kostí a pojivové tkáně. Hlavním zdrojem manganu v běžné populaci jsou potraviny, jako: ořechy, obiloviny, ovoce, luštěniny, čaj, listová zelenina a některé maso a ryby bohaté na mangan. Denní spotřeba manganu pocházejícího z potravin se pohybuje v oblasti 0,7–0,9 mg/den a může být ještě vyšší u vegetariánů a u lidí s častou konzumací čaje. Mezi kojenými a uměle krmenými dětmi do 6 měsíců věku existují rozdíly v příjmu manganu v důsledku různých koncentrací manganu v mateřském mléce a kojenecké výživě. Mateřské mléko obsahuje v průměru 3,5–7,5 $\mu\text{g/l}$ manganu a kojenecká výživa až stokrát víc. Po zavedení pevné stravy se metabolický příspěvek příjmu manganu z mléka snižuje [1] [9].

Nedostatek manganu u lidí se zdá být vzácný, jelikož mangan je přítomen v mnoha běžných potravinách. Závěry studií naznačují, že nižší hladina manganu v mateřské krvi je spojena s retardací intrauterinního růstu plodu a nižší porodní hmotností. Nedostatek příjmu manganu také způsobuje záchvatovou aktivitu, vede ke špatné tvorbě kostí, zhoršuje plodnost a zapříčiňuje vznik vývojových vad plodu. U lidí s nedostatkem manganu se může také projevit přechodná dermatitida, hypocholesterolemie a zvýšené hladiny jaterních enzymů. Jelikož mangan je základním stopovým prvkem v lidském těle, jeho nedostatek může způsobit zdravotní účinky jako je tloušťka, intolerance glukózy, zvýšené srážení krve, kožní problémy, snížená hladina cholesterolu, poruchy kostí, vrozené vady, změny barvy vlasů a neurologické příznaky. Negativní účinky nadbytečné koncentrace manganu v těle se projevují především v dýchacím traktu a v mozku. Příznaky otravy manganem jsou halucinace, zapomnětlivost a poškození nervů. Mangan může také způsobit parkinsonismus, plicní embolii a bronchitidu. Běžnými symptomy nadbytku manganu jsou: schizofrenie, otupělost, slabé svaly, bolesti hlavy a nespavost. Studie ve kterých byli pokusnými organismy inhalovány vysoké koncentrace sloučenin manganu prokázaly výskyt syndromu známého jako „manganismus“, což je soubor neurologických příznaků a symptomů, které jsou velmi podobné Parkinsonově chorobě (USEPA 2004). Je charakterizován slabostí, nechutenstvím, bolestí svalů, apatií, pomalou řečí, monotónním tónem hlasu, výrazem obličeje bez emocí a pomalými neobratnými pohyby končetin. Mangan také ovlivňuje plíce, játra a kardiovaskulární systém a vyvolává reprodukční a fetální toxicitu. Mechanismus neurodegenerativního poškození specifického pro vybrané oblasti mozku není ještě jasně znám. Neurotoxicita manganu může být spojena s jeho interakcí s dalšími esenciálními stopovými prvky, včetně železa, zinku, mědi a hliníku. Možným mechanismem toxicity manganu může také být narušení homeostázy železa a valenčního stavu manganu. Studie na kulturách buněk prokázaly zvýšení příjmu buněčného železa, když byly kultivované buňky vystaveny sloučeninám manganu. Nadměrná akumulace železa v neuronech může následně způsobit buněčný oxidační stres, který vede k poškození neuronů [1] [10].

1.1.6 Hořčík

Hořčík je esenciální prvek zařazený do skupiny alkalických kovů. Je osmým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře a devátým ve známém vesmíru. Z hlediska hmotnosti je hořčík také jedenáctým nejrozšířenějším prvkem, v lidském těle. Jeho ionty jsou nezbytné pro všechny živé buňky, kde hrají hlavní roli v důležitých makromolekulách, jako je ATP, DNA a RNA. Hořčík je kofaktorem pro přibližně 300 enzymů a je důležitý pro metabolismus sacharidů, správnou

funkci nervových vzruchů srdce, cév, svalů a kostí. Sloučeniny hořčíku se používají v lékařství jako běžná laxativa, antacidida a v řadě situací jako součást terapie, kdy je vyžadována stabilizace abnormální nervové excitace a křeče krevních cév. Hořčík je základní složkou zdravé lidské stravy. Mezi významné zdroje patří např.: celozrnné pečivo, ořechy, luštěniny, zelenina a hořčík obsahující nápoje (minerální vody apod.) [1] [11] [12].

Ačkoli závažné případy nedostatku hořčíku nejsou v populaci běžné, hypomagnezémie, neboli případy nedostatečné konzumace hořčíku, je často pozorována u žen a u pacientů hospitalizovaných na jednotkách intenzivní péče. Mezi možné příčiny hypomagnezémie patří snížený příjem způsobený hladověním, intravenózní terapie bez suplementace hořčíkem a zhoršená absorpce v důsledku chronického průjmu nebo malabsorpčních syndromů. Nízké hladiny hořčíku u lidí byly spojeny s rozvojem řady lidských onemocnění, jako je astma, cukrovka a osteoporóza. Hořčík také hraje významnou roli v prevenci mrtvice a srdečního infarktu, kde jeho nedostatkem si přebytně zvyšujeme riziko vzniku životu ohrožujících situací [1] [11] [12].

1.1.7 Chrom

Chrom je ocelově šedý a lesklý kov bez zřetelného zápachu či chuti. Chrom je jako prvek zařazován do skupiny potenciálně esenciálních kovů, přirozeně se totiž vyskytuje jak v horninách, půdě a sopečném prachu, tak i v živých organismech. U lidí je nezbytný pro normální funkci inzulínu a ovlivňuje tak metabolismus sacharidů, lipidů a bílkovin. Běžně se nachází ve formách Cr^{3+} a Cr^{6+} , kde většina negativních efektů chromu je přiřazována šestimocnému mocenství Cr^{6+} . Chrom je v této formě prokázáným lidským karcinogenem, převážně prostřednictvím inhalace a existují i dostatečné důkazy pro jeho příčinnou souvislost s rakovinou plic a nosní dutiny u lidí. Mezi další negativní účinky šestimocného chromu patří mutagenita, zprostředkována tvorbou vysoce reaktivních meziproductů chromu Cr^{5+} a Cr^{4+} , reaktivních forem kyslíku a Cr^{3+} , který ale vzniká při intracelulární redukcí šestimocného chromu. Tyto volné radikály, které se tvoří během procesu redukce, mohou přímo reagovat s DNA, což vede k oxidativnímu poškození, aduktům Cr-DNA, zlomům v řetězci dusíkatých bází a chromozomálním odchylkám. Sloučeniny chromu jako kyselina chromová a chromanové soli dráždí nechráněné tkáně. Toxické účinky v důsledku nadměrné expozice těmito solím mohou zahrnovat dermatitidu, kožní vředy, zánět nosu, perforace nosní přepážky, léze na ledvinách, játrech a svalové vrstvě srdce [1] [7] [9] [13] [14].

1.1.8 Nikl

Nikl je tvrdý, tvárný, tažný kov, který je zařazován do skupiny těžkých kovů. Nikl, jako prvek, se na Zemi vyskytuje ve velkém množství, ale většina je nedostupně uzamčena v roztaveném jádru naší planety. Nikl lze tedy běžně ve všech půdách naměřit v průměrné koncentraci cca 20 ppm. Občas může ale docházet k jeho emisím z magmatu zemské kůry, např. kouřové emise do atmosféry způsobené sopečnou aktivitou. A další velká část je rozpuštěna na mořském dně (cca 8 miliard tun). Nikl nepatří mezi esenciální kovy, a zatímco je součástí běžně přítomných enzymů jako: ureáza, hydrogenáza, methylkoenzym M reductáza a oxid uhelnatý dehydrogenáza, tyto enzymy se vyskytují pouze u jistých mikroorganismů a rostlin. U lidského metabolismu nebyla prokázána jeho prospěšnost či využití [1] [14].

Mezi primární cíle perorální toxicity niklu patří převážně imunitní systém, reprodukční systém a vyvíjející se plod. Nejčastěji ale hlášeným nepříznivým zdravotním důsledkem nadměrné expozice niklu je kontaktní dermatitida. Specificky, alergenní kontaktní dermatitida, kde po expozici citlivého jedince i stopovým množstvím niklu, dojde k vyrašení bolestivé svědivé vyrážky a puchýřů. Přibližně 10–20 % světové populace je citlivé na nikl. Alergie je dále spojená s astmatem a pneumonitidou. Sloučeniny niklu jsou také potvrzenými lidskými karcinogeny. Studie dospěly k závěru, že nadměrná expozice niklovému prachu v rafineriích má za následek vznik nádorů plic a nosní dutiny, což vedlo EPA ke klasifikaci niklového prachu a subsulfidových sloučenin niklu jako lidské karcinogeny [1] [15].

1.1.9 Zinek

Zinek je jedním z nejběžnějších kovů, který se na Zemi vyskytuje. Zinek lze nalézt v atmosféře, v půdě, ve vodě i v běžně konzumovaných potravinách typicky v rozsahu koncentrací cca 20–200 ppm. Ve své elementární formě je to modrobílý, lesklý, nereaktivní kov, ve své práškové formě ale je zinek silně výbušný a je schopen vzplanout při skladování na vlhkých místech. Zinek je prakticky netoxický pro živé organismy a sloučeniny zinku jsou často používány farmaceutickým průmyslem jako přísady do běžných produktů, jako jsou vitamínové doplňky, opalovací krémy, deodoranty, produkty proti akné a šampony proti lupům. Tato netoxičita je způsobena tím, že se zinek neukládá v těle a jeho nadměrný příjem má za následek sníženou absorpci a zvýšené vylučování. Akutní toxicita je u lidí vzácná, ale může k ní dojít požitím nadměrného množství zinečnatých solí běžně ve formě emetik nebo doplňků stravy. Obvykle následně dochází k jeho vyzvracení. Studie prokázaly, že požívání nebo podání i velmi

velkého množství zinku a všech jeho sloučenin nemá žádné dlouhodobé nepříznivé následky [1].

Zinek je stopový prvek nezbytný pro buněčnou proliferaci a diferenciaci. Je strukturální složkou mnoha enzymů a proteinů, včetně metabolických enzymů, transkripčních faktorů a buněčných signálních proteinů. Zinek je důležitým prvkem pro prevenci tvorby volných radikálů, ochranu biologických struktur před poškozením a pro řízení imunitní funkce. Nedostatek zinku zvyšuje hladinu peroxidace lipidů v mitochondriálních a mikrozomálních membránách a osmotickou křehkost membrán erytrocytů. Dále způsobuje zhoršenou hemostázu v důsledku defektní agregace krevních destiček, snížení počtu T-buněk a odpovědi T-lymfocytů. Nedostatek zinku také způsobuje zpomalení růstu, anorexii, opožděné sexuální dospívání, anémii z nedostatku železa a změny chuti [1].

1.1.10 Měď

Měď je červenohnědý přechodný kov, který je sice stabilní ve své kovové formě, ale je schopen tvořit jednomocné a dvojmocné kationty. Přirozeně se vyskytuje v horninách, v půdě, ve vodě, v sedimentech a v nízkých hladinách i ve vzduchu. Průměrná koncentrace v zemské kůře je cca 50 ppm [1].

Měď je esenciálním prvkem a je nezbytná pro zdraví všech živých organismů včetně lidí. Nachází a koncentruje se hlavně v jaterních buňkách, svalové tkáni a kostech. Vyskytuje se převážně ve formě organických komplexů, z nichž mnohé jsou metaloproteiny, které mají enzymatickou funkci. Enzymy mědi se účastní různých metabolických reakcí, jako je např. zpracování kyslíku během buněčného dýchání a využití získané energie. Měď se snadno vstřebává v žaludku a tenkém střevě, a po splnění nutričních požadavků existuje několik mechanismů, které zabraňují nadměrné absorpci. Ačkoli homeostáza hraje důležitou roli v prevenci toxicity mědi, expozice nadměrnému množství může mít za následek řadu nepříznivých zdravotních účinků. Jedním z nejčastěji hlášených nepříznivých zdravotních účinků jsou gastrointestinální potíže, jako nevolnost, zvracení a bolesti břicha. Tyto pozorované účinky obvykle nejsou trvalé a nebyly spojeny s jinými zdravotními účinky. Jedinci, kteří ale dlouhodobě požívají velké dávky mědi, mohou mít závažnější důsledky, jako gastrointestinální krvácení, hematurii, intravaskulární hemolýzu, methemoglobinemii, akutní renální selhání a snížené vylučování moči. Mezi nejzávažnější účinky toxicity mědi patří poškození jater, které jsou výsledkem akumulace mědi v játrech. Závažné důsledky, jako je

nekróza, fibróza a abnormální biomarkery svědčící o poškození jater. Ačkoli tyto příznaky jsou často výsledkem genetických poruch, které poškozují schopnost těla správně metabolizovat měď [1] [7] [14].

1.2 Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost prvků

Aby kontaminanty mohly představovat riziko pro organismy a životní prostředí, musí mít schopnost způsobit poškození a být dostupné pro uvolnění do okolního prostředí [16].

Termíny „mobilita“ a „biodostupnost“ nemají jednotné definice, ale můžeme si je shrnout jako: mobilita – schopnost látek se pohybovat v prostředí buďto v dané složce nebo mezi složkami, a biodostupnost – množství (koncentrace, frakce) chemické látky, které může vstoupit do interakce s živými organismy, být jimi akumulováno, dosáhnout receptor uvnitř organismu a být transformováno, degradováno, či způsobit nepříznivé efekty [17].

Efekt těchto vlastností se liší v závislosti na tom, v jakém prostředí se vyskytujeme a o jaké látky jde. V této kapitole budou probírány nejdůležitější faktory životního prostředí, kterými lze mobilitu a biodostupnost ovlivnit.

1.2.1 Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost rizikových prvků v půdním prostředí

1.2.1.1 pH

Hodnota pH je měřítkem aktivity vodíkových iontů v roztoku a je hlavním hnacím motorem mnoha procesů, které ovlivňují mobilitu a biodostupnost kovů. Vodíkové ionty (H^+) nesou jediný kladný náboj a jsou schopny tak ovlivňovat chemické reakce, včetně srážení, rozpouštění a redoxních reakcí kovů. Mobilita, vyluhování a biologická dostupnost kovů jsou ovlivněny pH [9].

Obecně platí, že nízké pH (vysoká koncentrace vodíkových iontů) zvyšuje rozpustnost kovů, protože vodíkové ionty soutěží s jinými kladně nabitými ionty o dostupná výměnná místa na minerálech nebo půdách. Výjimky tomuto obecnému pravidlu jsou: kovy molybden, vanad a chrom a polokovy arsen a selen. V prostředí s vysokým pH se většina kovů stává méně pohyblivými a biologicky dostupnými v důsledku srážení a tvorby komplexů se záporně nabitými oxidy a hydroxidy [9].

1.2.1.2 Redoxní vlastnosti

Kovy a polokovy se vyznačují značnou schopností ztrácet elektrony. Atom kovu se stává pozitivně nabitým, když ztrácí elektrony, zatímco atom nebo molekula, která ztracené elektrony získá se stává záporně nabitou. Posun elektronů mezi atomy je základním chemický procesem zvaným oxidačně-redukční reakce, tzv. redoxní reakce. Běžnou redoxní reakcí je např.: oxidace železa za vzniku rzi. Při této chemické reakci ztrácejí atomy železa tři elektrony, stávají se kladně nabitým iontem Fe^{3+} , zatímco kyslík tyto elektrony izoluje a stává se záporně nabitým oxidem O^{2-} . Výslednou molekulou je oxid železitý Fe_2O_3 . Podobný vztah funguje u všech kovů, důležité je mít na vědomí, že v iontové formě jsou atomy kovů mnohem rozpustnější, a tak tedy i více mobilní. Pár faktorů je spojeno s oxidačně-redukčními vlastnostmi prostředí [9].

Redoxní potenciál nebo oxidačně-redukční potenciál (ORP) je mírou schopnosti sloučeniny či prostředí darovat elektrony při reakci. Mezi pH, redoxním potenciálem a mobilitou kovů je ověřený vztah. Za podmínek nízkého pH a kladné hodnoty ORP – E_{redox} – je upřednostňováno okyselení. Za kyselých podmínek mají atomy tendenci uvolnit ionty, a většina kovů se stává mobilnější a biodostupnější. Zatímco za podmínek vyššího pH, a stále kladné hodnoty ORP se kovy často srážejí jako oxidy a hydroxidy, což snižuje jejich biodostupnost a mobilitu. Při záporných hodnotách E_{redox} jsou v prostředí redukční podmínky a většina kovů tvoří sulfidy, jejich mobilita je zde omezená [9].

Oxidační stav je teoretická hodnota náboje, který atom udržuje, a kolik elektronů teoreticky chybí nebo je přebytečných. Obecně by se dal oxidační stav označit za výchylku od nulového stavu, kdy atom má v obalu přesně tolik elektronů, kolik má protonů v jádře. Oxidační stav nám určuje, jak jsou elektrony přidělené mezi atomy v oxidačně-redukčních reakcích. Jisté kovy (např. železo a mangan) můžou existovat v několika oxidačních stavech, a proto se mohou účastnit více redoxních reakcí. Elektronegativita je schopnost atomu přitahovat vazebné elektrony. Prvky s vysokou elektronegativitou mají tendenci získávat elektrony, a naopak prvky s nízkou elektronegativitou elektrony snadno ztrácejí. Schopnost elektrony snadno odevzdávat se zase nazývá elektropozitivita. Většina kovů je na straně s nízkou elektronegativitou, a proto se snadno ionizují do kladně nabitě formy. Elektronegativita tedy určuje typ chemických reakcí a chemických vazeb, které určité kovy vytvoří [9].

1.2.1.3 Půdní vlastnosti

Složení půdy je významným faktorem ovlivňujícím mobilitu prvků z několika hledisek.

Prvním hlediskem je iontovýměnná kapacita. Iontová výměna je reverzibilní chemická reakce, při které se ion z roztoku vymění za podobně nabitý ion připojený na pevný povrch, v tomto případě integrované ionty v půdě. Iontovými je také označována jako sorpční proces. Iontovými kapacita nám pouze označuje kolik iontů je afektované množství půdy schopno vyměnit, než dojde k tzv. zahlcení iontoměniče a nevyměněné ionty se začnou hromadit v prostředí. Přítomnost povrchových nábojů nebo iontů na půdních částicích, zejména jílech, vede ke zvýšení iontovými kapacit, což umožňuje těmto částicím fungovat jako iontoměniče výměnou povrchových iontů H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , OH^- , Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} s iontovými kontaminanty z půdního roztoku nebo podzemní vody. Proces iontové výměny je konkurenceschopný a velmi závisí na hodnotě půdního pH a iontové síle roztoku. Jak ionizovatelné organické kontaminanty, tak těžké kovy se mohou účastnit iontově výměnných reakcí s povrchy půdy. Kvůli jejich pH závislým povrchovým nábojům tvoří oxidové minerály nejdůležitější sorpční domény pro těžké kovy v půdách a podpovrchových materiálech [18].

Dalším hlediskem jsou sorpční vlastnosti. Sorpci lze popsat jako proces přenosu hmoty, jehož výsledkem je migrace kontaminantů z tekuté fáze na přilehlý pevný povrch, rozhraní nebo druhou tekutou fází. Chemický potenciál rozpuštěné látky zůstává nezměněn v každé fázi a předpokládá se, že rozpuštěná látka se řídí Henryho zákonem. Termín sorpce zahrnuje absorpční a adsorpční procesy. Absorpce popisuje mezifázové rozpouštění molekul rozpuštěné látky, které je výsledkem jejich úplného promíchání v průběhu fáze sorbentu. K takovému rozpouštění nebo rozdělování rozpuštěné látky může dojít mezi fázemi plyn-plyn, plyn-kapalina, kapalina-kapalina, plyn-pevná látka nebo kapalina-pevná látka. Adsorpce je povrchový jev a označuje přenos hmoty rozpuštěné látky z kapaliny na povrch pevné látky nebo její akumulaci na rozhraní mezi dvěma fázemi. Adsorpční procesy jsou dále klasifikovány mezi fyzikální sorpce, pokud interakce látka-sorbent primárně probíhají prostřednictvím slabých Van der Waalsových sil, nebo chemisorpce, pokud mezi látkou a povrchem sorbentu dochází k tvorbě v porovnání silnější chemické vazby. Sorpční procesy mohou ovlivňovat mobilitu a biologickou rozložitelnost polutantů v půdě a prostředí podzemních vod prostřednictvím komplexních kombinací absorpčních a adsorpčních reakcí s půdními složkami [18].

Komplexace neboli reakce jejímž výsledkem je tvorba komplexních sloučenin, je dalším velice významným faktorem. Komplexaci můžeme shrnout jako reakce mezi daným iontem a tzv. ligandem. Ligand nám zde představuje ion nebo molekulu, která je navázána na centrální kovový kation přes koordinační kovalentní vazbu a sídlí v koordinační sféře komplexu. Iontová speciace a stabilita komplexů mají potenciál významně ovlivnit osud kovových kontaminantů

v životním prostředí. Stabilita komplexu je funkcí typu vytvořeného komplexu, počtu zahrnutých kovů a ligandů a vlastností iontových složek, jako jsou jejich poloměry, valence, polarizovatelnost a elektronegativita. Stabilita komplexu je také ovlivněna počtem vazeb mezi centrálním kovovým iontem a komplexotvorným ligandem. Ligandy jako oxalát, uhličitan, citrát a ethylendiamintetraacetát (EDTA), které tvoří vícenásobné vazby s centrálním kovovým kationtem, poskytují polydentátní komplexy, které jsou stabilnější než monodentátní komplexy vytvořené s ligandy, jako jsou chloridy, acetáty a laktáty. Mobilita a biologická dostupnost kovových iontů v půdních systémech je silně ovlivněna jejich tendencí tvořit komplexy s karboxylovými nebo fenolickými složkami půdní organické hmoty [18].

1.2.2 Faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost rizikových prvků ve vodním prostředí

Chování kovů ve vodním prostředí je ovlivňováno složitými vazbami biologických a geochemických procesů, které probíhají jak v mikroskopickém, tak v makroskopickém měřítku. Pomocí znalostí z půdní a vodní geochemie můžeme určit, že chování kovů ve vodných systémech je řízeno: reakcemi probíhající v suspenzi, pH, iontovou silou, redoxním potenciálem, tvrdostí vody, typem a koncentrací prvků v roztoku, povrchem pevných látek, sorpčními reakcemi, přítomností organické hmoty aj. Popsat všechny tyto vlivy by bylo nad rozměr této Bc. práce, popíšeme tedy pouze ty nejdůležitější a pokusíme se vyhnout faktorům, pro které platí stejná pravidla a která již byla popsána v podkapitole 1.2.1 [19] [20].

1.2.2.1 Tvrdost vody

Vyšší tvrdost vody je obecně spojena s nižší toxicitou kovů. Ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} ve formě uhličitanů kompetitivně konkurují jiným iontům dvojmocných kovů o vazebná místa receptorů v živých organismech a tedy blokují tak vstup potenciálně nebezpečných kovů do buněk. Ion vápníku zároveň snižuje iontovou propustnost žaber právě tím, že se váže na jejich povrch, čímž v nich iniciuje kladný náboj, který odporuje ostatním kationtům. Tvrdost vody je dále spojena s faktory, jako je alkalita a rozpuštěná organická hmota, které, mají důležitý vliv na snižování mobility a biodostupnosti těžkých kovů [20].

1.2.2.2 Velikost částic

Z důvodu vyšší alkality, a tak i větší srážlivosti, se ve sladkovodním prostředí tvoří agregáty kovů o různých velikostech. Můžeme je tedy rozdělit na tři frakce: a) rozpuštěné, b) koloidní a c) částicové. V rozpuštěné formě jsou kovy nejmobilnější, biologicky nejdostupnější a jsou

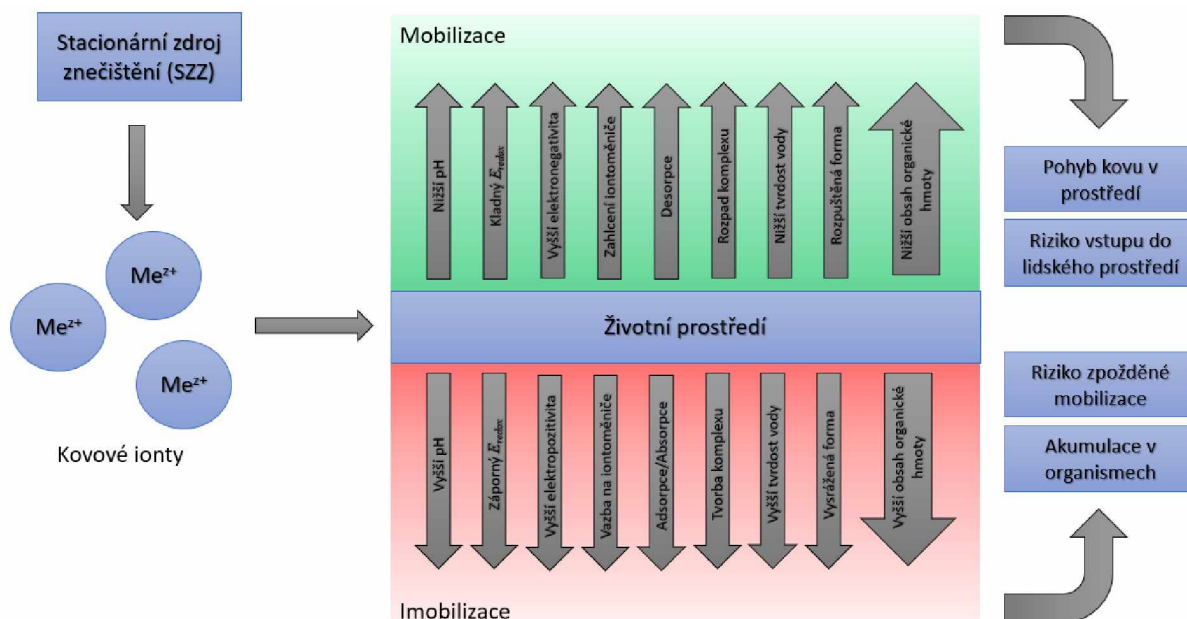
obecně tedy nejvíce nebezpečnou frakcí. Část těchto rozpuštěných kovových iontů se však může navázat na sediment adsorpcí, iontovýměnou s jílovými minerály nebo tvorbou komplexů s např. organickou hmotou. Následně se tak stávají méně biologicky dostupné a tedy i méně nebezpečné [20].

V formě koloidů mohou být kovy méně i více nebezpečné, v závislosti na jejich rozpustnosti a na přítomnosti ostatních kovů. V případě větší rozpustnosti jsou více biologicky dostupné a následně i více nebezpečné pro živé organismy. Když jsou ale méně rozpustné, nejsou přímo dostupné pro mikroorganismy, a tak klesá i jejich toxicita. Koloidy jsou velice účinné ve vazbě na stopové kovy. Tato interakce teoreticky snižuje koncentraci volných molekul a tedy i jejich toxicitu. Může ale zároveň i navýšit jejich biologickou dostupnost pro konkrétní organismy, např. organismy získávající potravu filtračním aparátem [20].

Kovy navázané na větší částice se postupem času koncentrují v sedimentech. Větší částice nejsou obecně pro biotu dostupné, ale modifikace v chemickém složení vody, např. zvýšená salinita, redukční podmínky, nízké pH a přítomnost komplexních organických sloučenin mohou způsobit jejich uvolnění zpět do systému případně i ve více dostupné formě [20].

1.2.2.3 Obsah organické hmoty

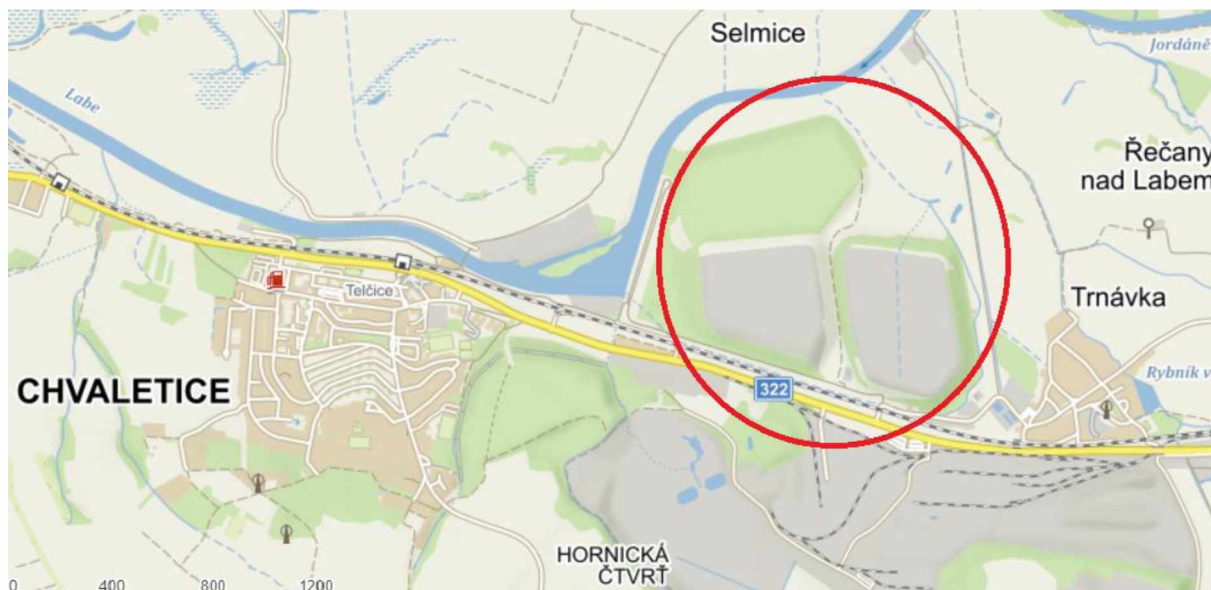
Organické molekuly v životním prostředí mohou být dvojího původu: a) antropogenního (např. detergenty, mýdla a povrchově aktivní látky) nebo b) přirozeného (ve formě huminových kyselin a fulvokyselin). Organické ionty působí tedy jako ligandy pro kovové komplexy. Snižují tak koncentraci volných kovových kationtů a jejich biologickou dostupnost. Dochází k tomu nejen procesem komplexace, ale také adsorpčními a iontovýměnnými reakcemi, za vzniku koordinačních sloučenin. Koordinační sloučeniny jsou běžně méně toxické v porovnání s ionty volného kovu, protože mají vyšší molekulové hmotnosti a nejsou tedy schopny procházet buněčnou membránou. Huminové látky ve vodě obsahují vazebné skupiny, ve kterých mohou být kovy distribuovány mezi rozpustnou a pevnou fází. Stabilita vodních huminových komplexů s kovy je určena řadou faktorů, např.: počtem atomů ligandu, povahou a koncentrací kovových iontů, charakteristikou vodních huminových látek, pH, dobou komplexace, možnou fotodegradací apod. Tato stabilita je klíčovým faktorem určujícím transportní mechanismus, komplexaci, biologickou dostupnost a aktivitu kovů v prostředí [20].



Obrázek 1: Schéma zachycující vliv faktorů na mobilitu kovů v životním prostředí a následná rizika

1.3 Charakteristika lokality studované v rámci bakalářské práce

Bakalářské práce se týká staré ekologické zátěže a jejího okolí, která se nachází v oblasti Chvaletic. Zbývá odkaliště těžebního odpadu, která tvoří starou ekologickou zátěž, se nacházejí cca 70 km východně od Prahy a cca 20 km západně od Pardubic. Ve zmíněné oblasti se nacházejí 3 haldy s celkovou plochou cca 1,03 km² (resp. cca 0,3264 km²; 0,3932 km²; 0,3132 km²). Průměrná hloubka hald je mezi 10–30 m s výsledným celkovým objemem cca 17 791 400 m³ (resp. cca 6 720 300 m³; 8 035 200 m³; 3 035 900 m³). Oblast hlušiny se nachází mezi čtyřmi blízkými městy: Chvaleticemi (západ – Z), Hornickou čtvrtí (jih – J), Selmicemi (sever – S) a Trnávkou (východ – V). Okolní prostředí je tvořeno výběžkem Železných hor, který sestává z chvaletického masivu neboli chvaletické žuly, v jejímž nadloží leží chvaletická skupina a jejímž podložím je podhořanské krystalinikum [21] [22].



Obrázek 2: Mapa studované lokality a okolního prostředí [23]

1.3.1 Historie studované lokality

Těžba železné rudy z blízkého okolí je zaznamenána již od středověku. Postupný rozvoj těžby nerostů spadá do 19. století. Nejprve se využívaly rudy blízko zemského povrchu, které vznikali oxidací sulfidických břidlic [24].

V letech 1945–1954 probíhal v oblasti mezi Chvaleticemi a Zdechovicemi nerostný průzkum, který odhalil rozsáhlou rudní mineralizaci. V pozdějších letech byla zahájena těžba sulfidických břidlic. Používaly se jako zdroj síry pro výrobu kyseliny sírové a dalších produktů potřebných pro rozvíjející se chemický průmysl. Těžbu a úpravu nerostů provozovala společnost *Chvaletické pyritové manganorudné doly* ve velkém povrchovém dole o délce 2500 m, šířce 500 m a cca 150 m do hloubky. Jako vedlejší produkt se těžily i manganové rudy, ale jejich zpracování v tehdejší době nebylo realizovatelné kvůli ekonomickým důvodům. Odpad z těžby se skladoval na obrovských hromadách mezi železnicí a řekou Labe. Ty byly a stále jsou evidovány jako potenciální ložiska manganu [24].

Po objevení velkých ložisek síry v Polsku byla, v roce 1975, těžba ukončena a zdevastované území bylo využito pro stavbu uhelné elektrárny Chvaletice. Povrchový důl se proměnil v odkaliště a byl zaplněn popílkem [24].

Sídelní struktura oblasti byla výrazně ovlivněna těžební činností. Původní podhorské obce Chvaletice a Telčice zanikly. Obec Chvaletice byla z větší části zbořena až na její kostel, který byl ponechán na okraji povrchového dolu. Pro horníky byla posléze postavena Hornická čtvrt.

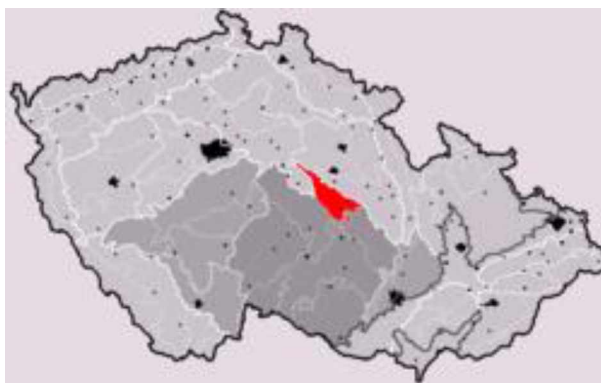
Telčice se staly místem velkého sídliště, jehož infrastruktura byla vybudována v rámci zdoluhavého procesu dobrovolnictvím místního obyvatelstva [24].

Těžbou bylo negativně ovlivněno i horninové a vodní prostředí v širokém okolí. Chemický stav podzemních vod se změnil vlivem zvětrávání hald hlušiny z ložiska Chvaletice a ložisek odkališť severně od uhelné elektrárny. Vysokou hodnotu mineralizace podzemních vod (10–150 g/l) ovlivňuje především zvýšený výskyt hořečnatých a síranových iontů. Dále byly prokázány i poměrně vysoké koncentrace chloridů, vápníku, železa a manganu. Typické jsou i velmi vysoké hodnoty oxidačního potenciálu [24].

1.3.2 Geologická charakteristika studované lokality

1.3.2.1 Prostředí Železných hor

Železné hory jsou jedním z geologicky nejbohatších prostředí v České republice. Bylo zdokumentováno již 80 různých druhů minerálů a místně přítomný minerál chvaleticit ((Mg, Mn)SO₄·6H₂O), nalezený v roce 1986, byl pojmenován na počest této lokace [24].



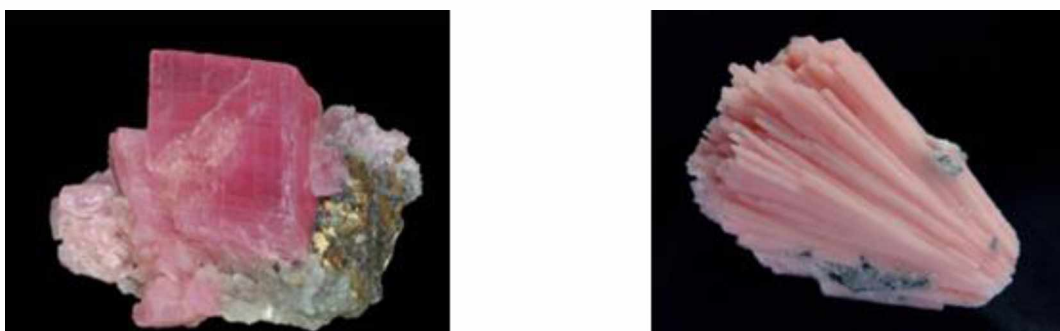
Obrázek 3: Geografické rozložení železných hor na mapě české republiky [25]

Mezi další vyskytující se minerály patří mimo jiné: pyrit (FeS₂), rodochrosit (MnCO₃), rodonit (((Mn, Fe, Mg, Ca)SiO₃), siderit (FeCO₃), ankerit (Ca(Fe, Mn, Mg)(CO₃)₂) a křemen (SiO₄). Ke vzácným minerálům náležely: helvín (Mn₄Be₃(SiO₄)₃S), kutnohorit (Ca(Mn²⁺, Mg, Fe²⁺)(CO₃)₂) a tefroit (Mn₂SiO₄). K zajímavým patřily i nerosty vzniklé povrchovým zvětráváním kyzů, především sulfáty a fosfáty železa a manganu jako: delvauxit (CaFe₄(PO₄,SO₄)(OH)₈·(4–6)H₂O), destinezit (Fe₂(PO₄)(SO₄)(OH)·6H₂O), melanterit (FeSO₄·7(H₂O)), vivianit (Fe₃(PO₄)₂·8(H₂O)) a pyroxmangit (Mn(Mn,Fe²⁺)₆(Si₇O₂₁))) [24].

1.3.2.2 Prostředí hlušiny zbylé po těžebním průmyslu

Ložiska železných a manganových rud ve chvaletickém podloží tvoří jeden horizont v metasedimentární stratigrafii s proměnlivým zastoupením karbonátových a silikátových minerálů vyskytujících se laterálně od západu na východ. Zpracováním nerostů během historických těžebních operací se mletím a flotací tyto nerosty zmenšily a částečně smísily. Následně pomocí depozičních procesů byly tyto minerální částice distribuovány po celém odkališti sedimentací ze suspenze v hlušinové kaši [21].

Hlušinový materiál se z velké většiny skládá primárně z uhličitanových (80 %) a křemičitanových (19 %) sloučenin manganu a železa. Sekundárně přítomné sloučeniny jsou např.: sulfidy, oxidy, boritany a apatity. Analýzou bylo identifikováno, že hlavní ložisko manganových minerálů bylo nejvíce zastoupeno minerály rodochrozitem (MnCO_3) (viz **Obrázek 4** – vlevo) a kutnohoritem ($\text{Ca}(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3)_2$) (viz **Obrázek 4** – vpravo) [21].



Obrázek 4: Rodochrozit (vlevo) a Kutnohorit (vpravo) [26] [27]

Nejvíce zastoupenými křemičitany jsou spessartin ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) (viz **Obrázek 5** – vlevo), rodonit ($(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$) (viz **Obrázek 5** – uprostřed) a ve stopovém množství i sursassit ($\text{Mn}_2^{2+}\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_3$) (viz **Obrázek 5** – vpravo) [21].



Obrázek 5: Spessartin (vlevo), Rodonit (uprostřed) a Sursassit (vpravo) [28] [29] [30]

Mezi posledními identifikovanými minerály jsou oxidy, jako např.: pyrolusit, tzv. burel (MnO_2) (viz **Obrázek 6** – vlevo), sulfidy, jako např.: pyrit (FeS_2) (viz **Obrázek 6** – uprostřed) a boritany, jako např.: kurchatovit ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})[\text{B}_2\text{O}_5]$) (viz **Obrázek 6** – vpravo) [21].



Obrázek 6: Pyrolusit (vlevo), Pyrit (uprostřed) a Kurchatovit (vpravo) [31] [32] [33]

1.4 Odběr vzorků a příprava vzorků k analýze

Mezi hlavní cíle v analytické chemii patří zajištění přesných a věrohodných výsledků o studovaném analytu. Jedním z nejdůležitějších způsobů jak lze kvalitu zajistit je správným odběrem vzorků. Jelikož odběr patří obvykle na počátek celého procesu analýzy, tak špatným odběrem lze nejen znehodnotit spolehlivost výsledků, ale i potenciálně zbytečně spotřebovávat čas a zdroje, pokud není chyba odhalena včas. Proto jsou pro odběr vzorků tvořeny normy a standardizované postupy zajišťující, že k takto zbytečným chybám nedojde. Příkladem zde můžeme mít normy ČSN ISO 5667 pro odběry a analýzu vzorků vod nebo normu ČSN ISO 11464 pro odběry a přípravu vzorků k analýze půd [34].

1.4.1 Odběr vzorků

Cílem odběru je získání tzv. reprezentativního vzorku neboli aby odebraná část složky životního prostředí, reprezentovala celé či danou část studovaného prostředí. Pokud vzorek nebude reprezentativní, nemají výsledky analýzy vypovídací hodnotu.

1.4.1.1 Odběr vzorků vod

Vzorky kapalin se obecně snadněji odebírají ve srovnání s ostatními složkami životního prostředí. Relativně jednoduchý postup při odběru je umožněn chemickými a fyzikálními vlastnostmi kapalin, např.: náchylnost vyplňovat celý objem vzorkovnice, rozdílná fáze od tuhých nečistot a také absence potřeby použít hrubé síly pro odběr vzorku. Získání reprezentativních vzorků je však obtížnější. Hustota, rozpustnost, teplota, proudy a řada dalších

mechanismů způsobují změny ve složení kapaliny s ohledem na čas i pozici. Přesné vzorkování musí reagovat na tuto dynamiku a minimalizovat její vliv. Vzorkování vod si můžeme rozdělit do 4 skupin podle zdroje vody na: a) vodu atmosférickou, b) vodu povrchovou, c) vodu podpovrchovou a d) vodu z antropogenních zdrojů (př.: odpadní voda, pitná voda, balená voda apod.) [35].

Zásadní podmínkou při volbě vzorkovačů je, aby vzorky nebyly při odběru strukturně ani chemicky pozměněny či aby nedošlo ke kontaminaci. Tuto podmínku lze splnit správnou konstrukcí vzorkovače, jeho čistotou apod. Dále je třeba myslet na to, aby se nádoba vzorkovače dostala k vzorkovanému médiu. Vrtly a studny jsou běžně malého průměru a dosahují velikých hloubek. Zařízení určená pro odběr podpovrchových vod musí být schopna se těmito podmínkám přizpůsobit. Mezi nejpoužívanější patří např.: hloubkové trubkové vzorkovače nebo peristaltické pumpy a čerpadla [35].



Obrázek 8: Trubkový hloubkový vzorkovač pro odběr podpovrchových vod (foto: vlastní)



Obrázek 7: Teleskopický vzorkovač pro odběr povrchových vod (foto: vlastní)

1.4.1.2 Odběr vzorků zemin

Odběr vzorků pevných matric zahrnuje několik různých typů, od zemědělských zemin po kal a sediment z dna vodních ploch. Při výběru správného vzorkovacího zařízení pro tyto materiály hraje tedy roli mnoho faktorů. Nejdůležitějším aspektem vzorkování pevných matric je získat vzorek reprezentující všechny přítomné horizonty. Dále je třeba dbát na zachování fyzické

integrity vzorku, např.: nepoškozením jeho fyzické formy a nepozměněním jeho chemického složení [35].

Vzorkování půdy se provádí z řady důvodů. Patří mezi ně stanovení kontaminace půdy, identifikace horizontálního a vertikálního rozsahu kontaminace a zkoumání vztahu mezi kontaminací půdy a podzemních vod. Vzorky půdy lze odebírat na povrchu nebo pod povrchem v závislosti na typu požadovaných informací. Vzorky se tedy obvykle dělí podle hloubky do dvou kategorií: povrchové a podpovrchové. Podle odebírané hloubky se také dělí i vzorkovače, ale existuje několik různých vzorkovačů, které lze použít k odběru vzorku půdy v jakékoliv hloubce [35]. Příkladem zde můžeme mít: lžíce a lopatky pro povrchový odběr nebo trubicové „žlábkové“ vzorkovače pro podpovrchový odběr.



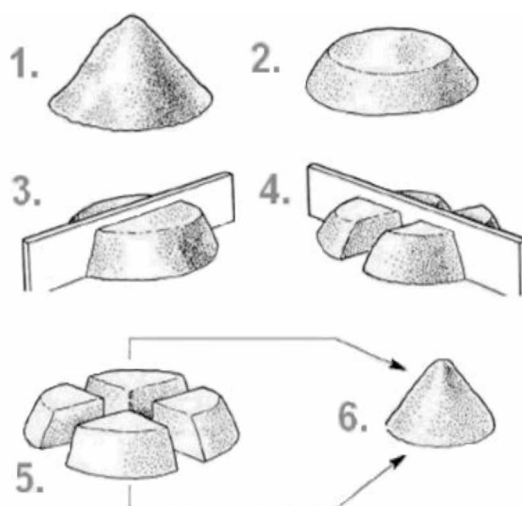
Obrázek 9: Trubicový žlábkový vzorkovač (foto: vlastní)

1.4.2 Příprava vzorků

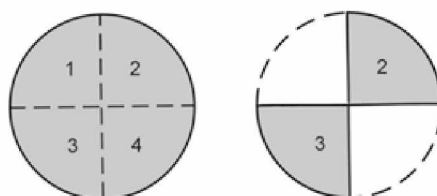
Po odebrání jsou vzorky označeny a vzorkovnice uloženy, tak aby při přepravě nedošlo k jejich kontaminaci, záměně, či narušení integrity. Vzorky jsou následně přepraveny do laboratoře, kde jsou buďto ihned zpracovány a analyzovány nebo jsou uchovány v mrazničkách, či v chladničkách, nicméně teplota nesmí přesáhnout 4 °C, bez přístupu vzduchu či světla, aby se zamezilo změnám složení v důsledku probíhajících biologických reakcí [34] [36].

Před začátkem analýzy je třeba surový vzorek zpracovat. Vzorky jsou běžně vytaženy z chladicího boxu a rozmrazeny na laboratorní teplotu. Zde se postup dělí podle zpracovávané složky životního prostředí. Vzorky vod lze, mimo výjimečných situací závažného znečištění, ve většině případů analyzovat už v surové formě. Pro zamezení poškození analytického přístroje například ucpáním částicemi přítomnými v přírodních vzorcích, je voda filtrována přes filtrační papír o malé pórovitosti.

Půdy jsou běžně po rozmražení rozprostřeny v miskách, zbaveny hrubých nečistot (kameny, zbytky rostlin, antropogenní odpady apod.) a následně podle potřeby kvartovány. Cílem kvartace je zredukovat velké množství vzorku na množství potřebné k analýze bez zavedení subjektivní chyby způsobené např.: vzhledem jistých částí vzorku. Kvartace probíhá následovně: pevný vzorek je rozdělen na čtvrtiny, dvě z těchto čtvrtin odstraníme a zbylé zhomogenizujeme, tento postup se opakuje dokud se nedosáhne přijatelného množství (viz **Obrázek 15** a **Obrázek 16**) [34] [37].



Obrázek 10: Proces kvartace [38]



Obrázek 11: Podíl zachovaných/odstraněných čtvrtin procesu kvartace [39]

Po kvartaci jsou rozprostřené půdy usušeny, obvykle v sušárnách na vzduchu o teplotě cca 30 °C, a následně přesety za zisku frakce s velikostí zrn pod 2 mm. Následný postup se liší

podle toho, zda budeme vzorek analyzovat v pevné či v kapalně formě. Pokud probíhá analýza v pevné formě, vzorek je možno ještě dodatečně namlít či rozdrtit. Pokud analýza probíhá v kapalně fázi, je třeba pevný vzorek převést do roztoku. Tento krok se provádí pomocí loužicích roztoků, kterým bude věnována následující podkapitola [34] [40].

1.4.2.1 Extrakční postupy

Principem extrakčních postupů je interakce mezi pevným vzorkem a extrakční kapalinou, kde přítomné kontaminanty jsou převedeny do extrakční kapaliny na základě vyšší afinity, lepší rozpustnosti, tvorby chemických vazeb mezi kontaminantem a kapalinou apod. Cílem těchto postupů je ukázat, při jakých podmínkách a jakými způsoby jsou kontaminanty z pevného materiálu uvolněny a následně zmobilizovány. K uvolnění kovů ze vzorků půd se používají různá činidla, ale můžeme je rozdělit do dvou skupin podle provedení extrakce:

- a) Jednoduché extrakce – kde kontaminanty získáváme pomocí jednoho jediného roztoku
- b) Sekvenční extrakce – kde extrakce má několik kroků, s cílem získání specifických forem kontaminantů do jednotlivých roztoků.

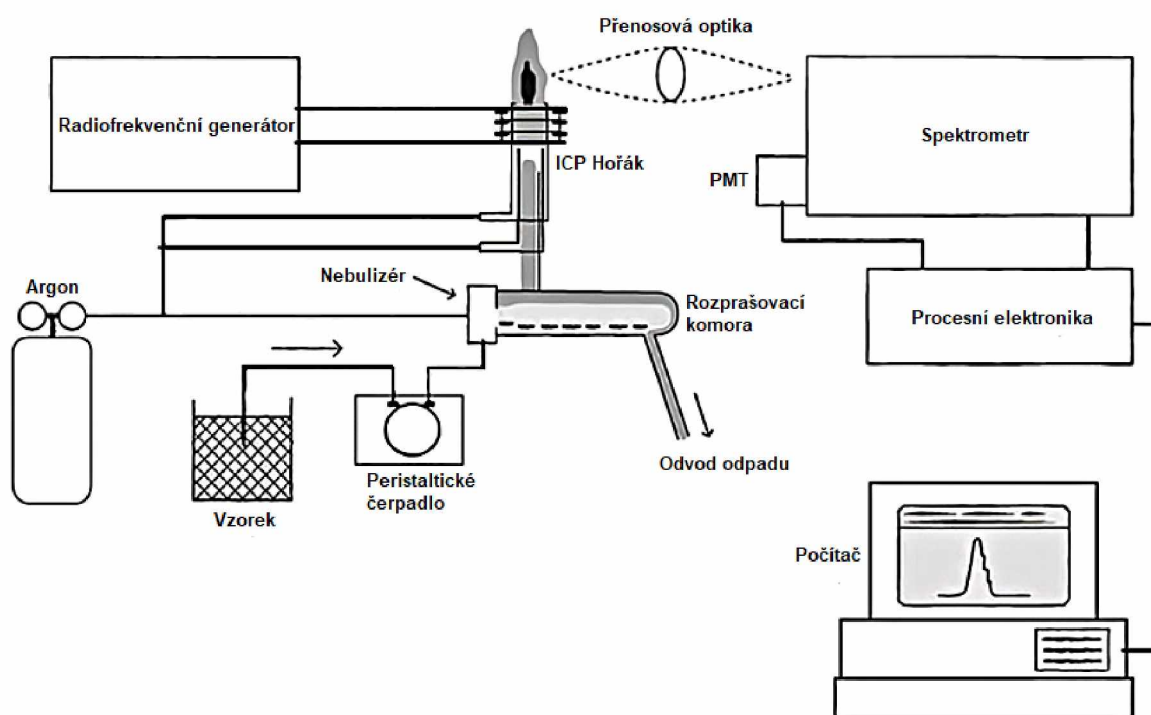
Mezi nejefektivnější roztoky používané na jednoduché extrakce kovů z půdních vzorků patří: HNO_3 , EDTA, CH_3COOH apod. [34].

Dobrým příkladem je roztok 2 M kyseliny dusičné (HNO_3). Mokré loužení pomocí koncentrovaných kyselin nebo jejich směsí se běžně používá k oxidaci organické matrice a k extrakci prvků z anorganických forem. Loužení půd, sedimentů a minerálních ložisek kyselinou dusičnou je potvrzenou metodou extrakce v anorganické analýze. Všechny varianty kyseliny dusičné: zředěná, koncentrovaná i Lučavka královská ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (3:1)) jsou dobrými činidly, převážně pro sedimenty obsahující uhličitany, sulfidy nebo fosforečnany a pro zpopelněné zbytky biologických materiálů. Jelikož kyselina dusičná je běžně používána pro stanovení celkového obsahu kovů, mezi nevýhody této metody patří malá selektivita pro různé formy kovů ve vzorku [41] [42].

1.5 Analýza odebraných vzorků

1.5.1 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou

Optická emisní spektrometrie (OES) je metoda moderní instrumentální analýzy, která využívá indukčně vázanou plazmu (ICP-OES) k ionizaci atomů ze základního do excitovaného stavu, kdy atomy emitují elektromagnetické záření o specifické vlnové délce charakteristické pro daný prvek. Emitované fotony jsou měřeny optickým detektorem. Velikost naměřeného signálu přímo souvisí s koncentrací analytu ve vzorku. ICP se vytváří v křemenném hořáku, který se skládá ze tří soustředných trubic: vnější, prostřední a injektoru vzorku. Mezi vnější a prostřední trubicí je hnán proud argonu rychlostí cca 12–17 l/min. Druhý proud argonu, tzv. pomocný plyn, prochází mezi prostřední trubicí a vstřikovačem vzorku rychlostí cca 1 l/min a používá se ke změně základní polohy plazmy vzhledem k trubicí a injektoru. Třetí proud plynu, tzv. nebulizér, přivádí vzorek ve formě aerosolu (systém rozprašovače a rozprašovací komory) a fyzicky proráží kanál středem plazmy, kde dochází k excitaci. Analytická teplota ICP je cca 6000–7000 K ve srovnání s plamenem, který bývá v oblasti 2500–4000 K [43].



Obrázek 12: Schéma běžné struktury ICP-OES zařízení [44]

Tyto parametry tvoří z Ar-ICP velmi výkonné a běžně používané analytické zařízení. Jednou z nejdůležitějších výhod ICP-OES je, že lze stanovit i žáruvzdorné prvky jako B, Al, Si, W, Zr, Ta a kovy vzácných zemin, kde jejich vlastnosti by při použití plamene způsobovaly

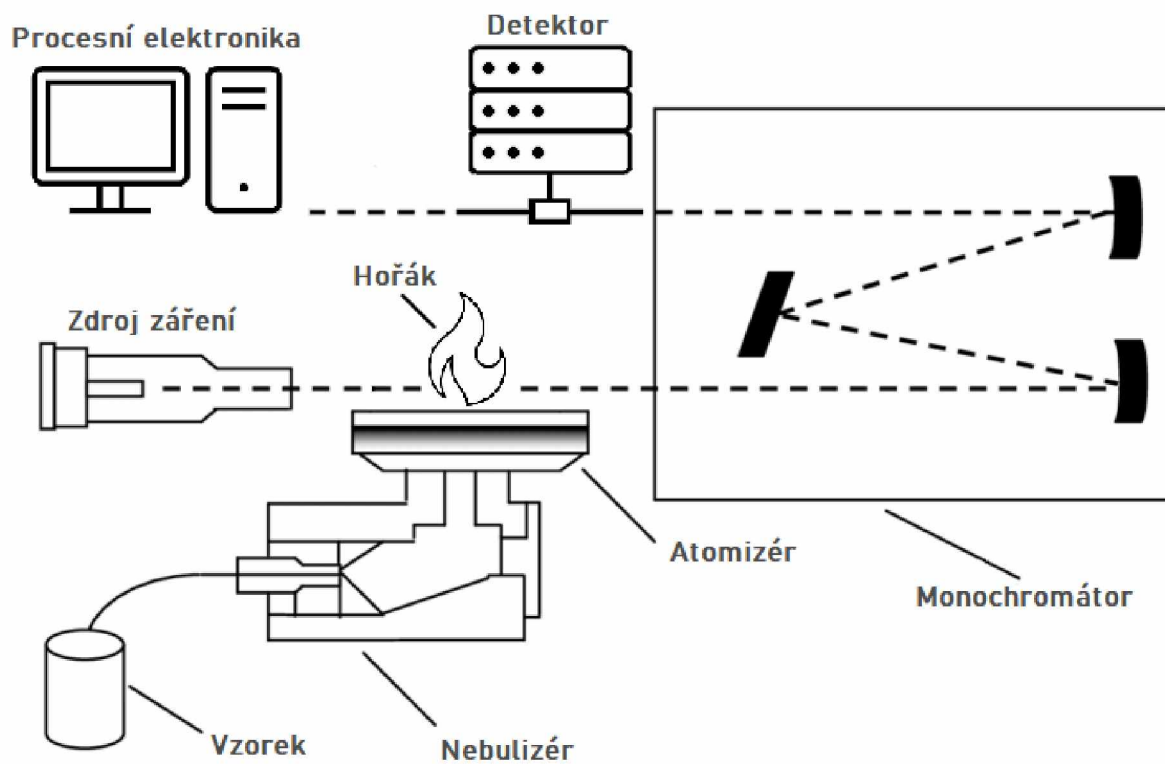
komplikace. Argon a další atmosférické plyny jsou v plazmě obsaženy ve velkých koncentracích, takže stanovení Ar, H, O, C a N není možné. Halogeny jako F, Cl, Br, I a vzácné plyny jako He, Ne, Kr, Xe, Rn nelze excitovat, a proto je nelze stanovit technikou ICP-OES. Radioaktivní prvky s příliš krátkým poločasem rozpadu rovněž nelze stanovit [14].

1.5.2 Absorpční atomová spektrometrie

AAS je moderní optickou metodou spektrální analýzy, kde analytickou vlastností je schopnost atomů analytu absorbovat elektromagnetické záření emitované ze zdroje. Po absorpci záření o určité vlnové délce λ je atom analytu excitován do vyšší energetické hladiny a intenzita primárního záření klesne. Úbytek primárního záření je přímou mírou koncentrace volných atomů analytu a značíme ho pomocí veličiny zvané absorbance. Rozdíl energií mezi nižším a vyšším elektronovým stavem atomu jsou charakteristické pro každý prvek [45].

Atomový absorpční spektrofotometr je zkonstruován z prvků, které jsou v optické ose zařazeny v následujícím pořadí: zdroj monochromatického záření – absorpční prostředí – monochromátor k izolaci primárního záření – detektor a procesní elektronika na zpracování signálu. Do optické osy je ještě paralelně zapojeno zařízení k přívodu analytu, nejčastěji peristaltické čerpadlo, a zařízení pro generaci volných atomů, nejčastěji se používá plamen, který podle použitého paliva a oxidovadla může dosahovat teplot až 2000–3150 K. Hořák se skládá z dvou proudů plynu: palivo a oxidovadlo, např.: acetylen a vzduch, popř. oxid dusný. Vzorek je do plamene přiváděn ve formě aerosolu. Zmlžování se provádí pomocí nebulizéru (systém rozprašovače a rozprašovací komory), kde je roztok vzorku zmlžen pomocí vháněného proudu oxidujícího plynu [45].

Metoda AAS je široce a běžně používána k analýze různých typů prvků a skupin analytů. Jednotlivé techniky atomizace mohou mít jistá omezení, a tak z tohoto hlediska lze rozdělit stanovované prvky do těchto skupin: alkalické kovy a kovy alkalických zemin, kde lze dosáhnout poměrně nízkých detekčních limitů, hydridotvorné prvky, přechodné kovy a polokovy, rtuť a nekovy, jako fosfor a síra, kde analýza je sice možná, ale z praktického hlediska se nevyužívá [47].



Obrázek 13: Schéma běžné struktury AAS zařízení [46]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se zabývá postupem tvorby odběrového plánu, odběrem a přípravou vzorků ke kvalitativní a kvantitativní analýze a vlastní analýzou vzorků. Výsledky jsou poté zpracovány a interpretovány v kapitole 3 *Výsledky a diskuze*.

2.1 Odběr vzorků

Pro tuto práci jsme odebírali 4 typy vzorků: vzorky půdy, vzorek říčního sedimentu, vzorky povrchové vody a vzorky podpovrchové vody. Vzorky byly odebrány na území studované lokality a v jejím blízkém okolí. Vzorkování studované lokality bylo v plánu rozdělit do 3 částí: průzkum, odběr vod a odběr půd. Vzorkování mělo proběhnout do konce roku 2021 před nástupem zimy, která by mohla zkomplikovat či zamezit odběru vzorků.

2.1.1 Vzorkovací plán

Za účelem tvorby vzorkovacího plánu jsme nejprve studovali lokalitu pomocí mapových podkladů, konzultací a nakonec pomocí průzkumu dané lokality. Cílem průzkumu bylo zaznamenat stav životního prostředí na území studované lokality a určit optimální místa odběru pro monitoring.

Vzorkování povrchových a podpovrchových vod mělo proběhnout na základě informací získaných při průzkumu lokality. V plánu bylo ovzorkovat povrchové vody z okolní řeky Labe a podpovrchové vody z hlubinných vrtů a studen, které by byly zpřístupněny pověřenou osobou.

2.1.2 Vzorkovací protokol

Vzorky povrchových vod byly odebrány pomocí vzorkovače na teleskopické tyči do plastových PE vzorkovnic a zakonzervovány přidavkem koncentrované kyseliny dusičné (1 ml HNO_3 /100 ml vzorku).

Pomocí hloubkové sondy bylo odebráno celkem 20 vzorků podpovrchových vod ze zpřístupněných vrtů a studen. Vzorky byly taktéž po odběru zakonzervovány přidavkem koncentrované kyseliny dusičné.

Dále bylo odebráno 5 směsných vzorků půd z různých lokací v okolí studované lokality vždy na třech místech v odebírané lokaci a 1 vzorek říčního sedimentu (odebrán z jednoho místa). Po každém odběru bylo uděláno 50 kroků směrem cca 60° od původní odebíracího místa. Z každé lokace (např. zemědělská půda v okolí obce Trnávka) byl vytvořen jeden reprezentativní směsný vzorek smísením 3 jednotlivých vzorků. Vzorky půd byly uloženy do PE sáčků.

Všechny vzorky byly ihned po odběru označeny a zaznamenány do vzorkovacího protokolu (viz **Obrázek 14**) obsahující základní informace jako označení vzorkovnice, číslo vzorku, zařízení použité k vzorkování, datum odběru, podmínky prostředí, metoda a údaje o transportu vzorku a samozřejmě jména a podpisy účastníků odběru. Tyto údaje jsou uvedeny v **Tabulce 1**.

Protokol o odběru vzorků vod

Označení vzorkovnice:

Číslo vzorku:

Použité zařízení: Ručně Odběrové zařízení teleskopické Odběrové zařízení hloubkové

Interval: prostý vzorek 15 minut 2 hodiny

Odběr zahájen:.....

Odběr ukončen:.....

Konzervace: ano ne Objem odebraného vzorku:

Zkouška	výsledek	poznámka
Teplota, teploměr		

Podmínky prostředí:.....

Transport vzorku – auto , chladicí taška , jiné.....

Teplota během transportu: počet hodin transportu.....

Vzorek uložen:.....

Kontrolní vzorky: ano – ne Čísla kontrolních vzorků.....

Odběry a stanovení na místě provedl:

Vzorky přijal:

Protokol o odběru vzorků půd

Označení vzorkovnice:

Číslo vzorku:

Použité zařízení:

Kvartace: ano ne

Segmentace: ano ne

Odběr zahájen:.....

Odběr ukončen:.....

Množství odebraného vzorku:

Zkouška	výsledek	poznámka
Teplota, teploměr		

Podmínky prostředí:.....

Transport vzorku – auto , chladicí taška , jiné.....

Teplota během transportu: počet hodin transportu.....

Vzorek uložen:.....

Kontrolní vzorky: ano – ne Čísla kontrolních vzorků.....

Odběry a stanovení na místě provedl:

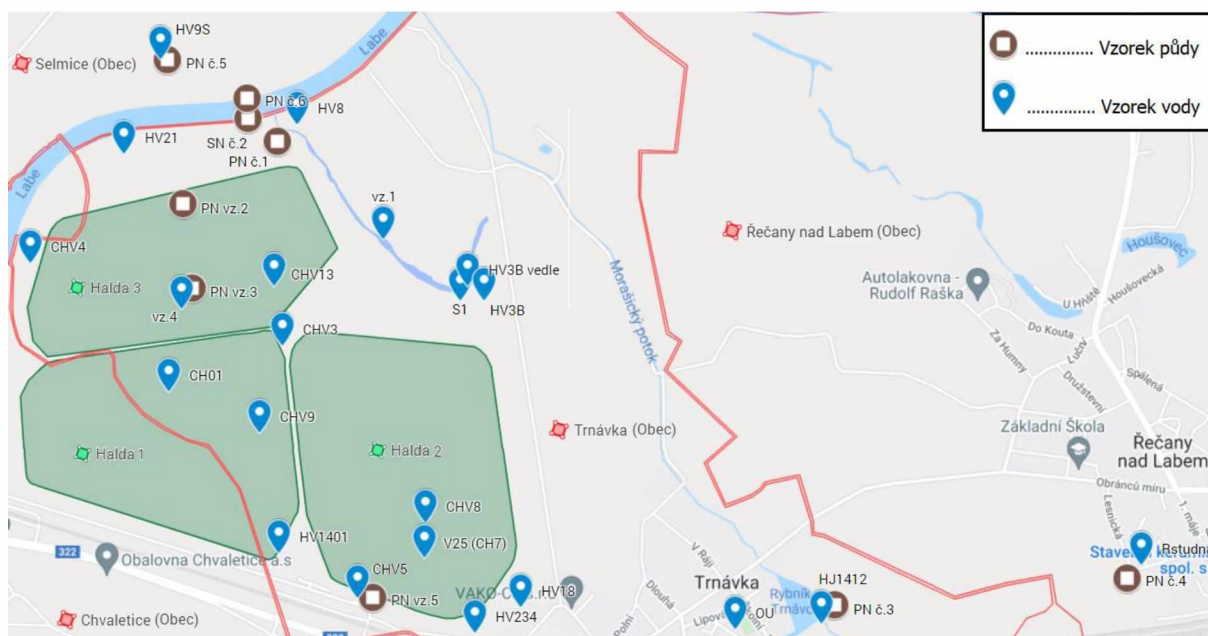
Vzorky přijal:

Obrázek 14: Vzorový protokol o odběru vzorků vod a půd

Tabulka 1: Seznam vzorků a klíčových informací o jejich odběru

Název vzorku:	Typ vzorku:	Místo odběru:	Datum odběru:
PN č.1	Zemědělská půda	Chvaletice - Odkaliště	14.12.2021
SN č.2	Sediment slepého ramene Labe	Chvaletice - Odkaliště	14.12.2021
PN č.3	Zemědělská půda	Trnávka	14.12.2021
PN č.4	Zemědělská půda	Řečany nad Labem	14.12.2021
PN č.5	Zemědělská půda	Selmice	14.12.2021
PN č.6	Zemina z břehu slepého ramene Labe	Selmice	14.12.2021
PN vz.2	Půda z pokrývky odkaliště	Chvaletice - Odkaliště	23.11.2021
PN vz.3	Půda z pokrývky odkaliště	Chvaletice - Odkaliště	23.11.2021
PN vz.5	Půda ze strany odkaliště	Chvaletice - Odkaliště	23.11.2021
CH01	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
CHV3	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
CHV4	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
CHV5	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
V25 (CH7)	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
CHV8	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
CHV9	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
CHV13	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
HV1401	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
HJ1412	Podzemní voda	Trnávka	29.11.2021
HV234	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
HV3B	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
HV3B vedle	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
HV8	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
HV9S	Podzemní voda	Selmice	29.11.2021
HV18	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
HV21	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
vz. 1	Povrchová voda ze slepého ramene Labe	Chvaletice - Odkaliště	23.11.2021
vz. 4	Dešťová voda z kaluže	Chvaletice - Odkaliště	23.11.2021
RStudna	Podzemní voda	Řečany nad Labem	29.11.2021
S1	Podzemní voda	Chvaletice - Odkaliště	29.11.2021
OU	Podzemní voda	Trnávka	29.11.2021

Lokality odběru všech vzorků i rozložení vzorkovaných objektů byly zaznamenány a později, společně s výslednými daty, vyneseny do mapy – interaktivní online mapy (My Google Maps – viz **Obrázek 15**). Všechny vzorky byly po ukončení odběrů přepraveny do laboratoře, kde byly uloženy do mrazícího boxu až do analýzy.



Obrázek 15: Mapa odebraných vzorků, lokací jejich odběru a rozložení vzorkovaných objektů. Oblasti jednotlivých hald jsou vyznačeny zeleně. Hranice okolních obcí jsou vyznačeny červeně.

2.2 Příprava vzorků

2.2.1 Příprava vzorků vod

Vzorky vod byly nejprve vyjmuty z mrazícího boxu a označeny. Zmražené vzorky byly ponechány v digestoři po dobu cca 48 hodin. Částečně rozmražená voda byla následně rozpuštěna v horké vodné lázni. Po dokonalém rozpuštění jsme vodu přefiltrovali přes filtr FILPAP KA 5 do čistých plastových vzorkovnic o objemu 100 ml. Takto zpracované vzorky byly uzavřeny a uloženy do chladničky do doby analýzy.

2.2.2 Příprava vzorků půd

Vzorky půdy byly rozmrazeny v sušárně při teplotě 40 °C po dobu 72 hodin. Následně byly přesunuty do digestoře na dalších 72 hodin. Po dokonalém vysušení byly půdy postupně rozetřeny a následně prosety skrze síto o velikosti ok 2 mm. Hrubé nečistoty a zbytky suchých rostlin byly odstraněny.

Následně jsme do plastových vzorkovnic o objemu 100 ml navážili 10 g suché půdy a přidali 100 ml předpřipravené kyseliny dusičné o koncentraci 2 mol/l. Vzorkovnice byly uzavřeny a vloženy do třepačky po dobu cca 16 hod. Po extrakci byly vzorky přefiltrovány přes skládaný filtr FILPAP KA 5 do čistých plastových vzorkovnic o objemu 100 ml. Takto připravené vzorky byly uzavřeny a uloženy do chladničky do doby analýzy.

2.2.3 Příprava referenčních standardů

Pro analýzu jsme připravovali 2 kalibrační řady o počtu 5 roztoků na každou řadu. Byly připravovány směsné standardy (Mg, As, Ni, Cd, Pb, Zn, Cr – Analytika®, spol. s r. o.; Fe, Mn, Cu – SCP SCIENCE) do odměrných baněk o objemu 100 ml. Do každé odměrné baňky bylo nejprve pipetováno vypočtené množství standardu daného kovu a následně byl roztok doplněn po rysku ultra-čistou destilovanou vodou (Evaqua Water Technologies – Ultra Clear TP UV UF TM). Standardy byly uzavřeny, promíchány a uloženy do chladničky po dobu analýzy.

Tabulka 2: Parametry a informace o připravovaných standardech

Kalibrační řada	Počet roztoků	Rozsah koncentrací (mg/l)	Prvky	Objem kalibračních roztoků (ml)	Koncentrace pipetovaných standardů (mg/l)	Pipetované množství standardů resp. (μl)
1	5	0,1; 0,5; 1; 5; 10	Pb, Mn, Fe, Mg, Zn	100	1000	10; 50; 100; 500; 1000
2	5	0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1	Cd, Cr, Cu, Ni	100	100	10; 50; 100; 500; 1000

2.3 Analýza vzorků

K analýze kovů bylo použito zařízení ICP-OES. Pro analýzu byly vytvořeny 2 metody: a) pro Pb, Mn, Fe, Mg a Zn a b) pro Cd, Cr, Cu a Ni. Na počátku měření byla nejprve proměřena odpovídající kalibrační řada roztoků a ultra-čistá voda jako slepý vzorek pro sestavení kalibrační křivky a následně vzorky vod a výluhů půd. Vzorky byly dávkovány do stroje pomocí peristaltického čerpadla. Při měření jsme zaznamenávali odezvu spektrometru, velikost a lokaci odečtení signálu a tvar píku. Následně byla sestrojena kalibrační křivka a pomocí

rovnice regrese a signálu vzorků byly vypočítány koncentrace jednotlivých kovů v daných vzorcích. Zjištěné koncentrace v mg/kg a v mg/l jsou uvedeny v kapitole 3 *Výsledky a diskuse* v **Tabulce 3** a **Tabulce 4**.

K analýze arsenu bylo použito zařízení AAS. Na počátku měření byla nejprve proměřena kalibrační řada předpřipravených standardů o koncentracích 0,05; 0,04; 0,03; 0,02; 0,01 ppm a jako poslední ultra-čistá voda pro sestrojení kalibrační křivky zisku rovnice regrese. Následně byly předčištěné vialky postupně naplněny daným vzorkem vody či půdy, tak aby hladina roztoku dosahovala vyznačeného místa na vialce. Naplněné vialky byly vloženy do autosampléru a program byl spuštěn. Přesně nastavené množství roztoku bylo z vialek odebíráno automaticky pomocí autosampléru. Po proměření byla sestrojena kalibrační křivka a pomocí rovnice regrese a signálu vzorků byly vypočítány koncentrace arsenu ve vzorcích. Zjištěné koncentrace v mg/kg a v mg/l jsou uvedeny v kapitole *Výsledky a diskuze* v **Tabulce 3** a **Tabulce 4**.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Naměřené koncentrace kovů v odebraných vzorcích půd a vod jsou uvedeny v **Tabulce 3** a **Tabulce 4**.

Tabulka 3: Výsledné koncentrace vybraných kovů v půdách

Vzorek	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Cu (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)
ZP pod haldou (PN č.1)	2291	7910	858,2	11,48	1,333	1,187	6,490	18,68	36,71	9,975
Sediment z řeky Labe (SN č.2)	2587	12160	2409	9,804	1,564	1,648	9,909	7,861	88,55	9,607
ZP Trnávka (PN č.3)	392,6	4673	214,6	5,543	2,207	0,655	2,396	15,19	15,36	3,761
ZP Řečany nad Labem (PN č.4)	462,3	3140	563,4	5,543	0,743	0,485	4,247	15,17	20,74	3,135
ZP Selmice (PN č.5)	551,3	5378	659,5	8,414	1,663	0,822	4,930	16,59	34,70	5,183
Půda z břehu řeky Labe (PN č.6)	343,7	6418	918,4	9,802	1,278	0,952	4,633	13,25	51,80	8,691
Halda 3 (PN vz.2)	10910	30420	322,5	15,15	3,591	5,483	5,079	11,45	9,622	9,413
Halda 3 (PN vz.3)	41240	30150	3775	22,08	5,785	4,964	10,75	14,05	30,54	17,48
Halda 2 (PN vz.5)	671,3	8281	457,9	6,587	5,420	1,407	2,147	6,616	12,81	1,822

Tabulka 4: Výsledné koncentrace vybraných kovů ve vodách

Vzorek	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Cu (mg/l)	As (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Cr (mg/l)
Vrt halda 1 (CH01)	10,96	5,619	65,57	0,017	< 0,01	< 0,01	0,032	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 1 (CHV3)	661,1	150,6	466,9	< 0,01	0,020	0,022	0,021	0,102	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 3 (CHV4)	395,5	113,8	450,8	0,047	< 0,01	0,016	0,051	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 2 (CHV5)	36,51	2,280	82,63	0,020	< 0,01	< 0,01	0,126	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 2 (CH7)	2,041	19,16	115,4	0,022	0,013	< 0,01	0,026	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 2 (CHV8)	1,874	31,05	87,67	0,011	< 0,01	< 0,01	0,014	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 1 (CHV9)	66,10	103,9	78,04	0,022	0,020	0,015	0,028	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 3 (CHV13)	5,550	83,99	672,3	0,017	0,018	0,013	0,022	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 1 (HV1401)	102,1	228	51,33	< 0,01	< 0,01	0,028	0,017	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt Trnávka (HJ1412)	0,464	19,24	88,12	0,017	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 2 (HV234)	0,169	0,435	88,36	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt pod odkalištěm (HV3B)	7,353	53,27	69,75	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Voda ze slepého ramene Labe (HV3B vedle)	70,90	0,436	848,7	< 0,01	0,021	< 0,01	0,018	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 1 (HV8)	17,66	0,103	272,3	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt Selmice (HV9S)	0,301	4,538	9,551	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 2 (HV18)	0,580	0,419	224,3	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt halda 1 (HV21)	395,4	366,2	369,8	< 0,01	0,037	0,274	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01

Vzorek	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Cu (mg/l)	As (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Cr (mg/l)
Voda z řeky Labe (vz. 1)	190,6	1,735	948,9	0,013	0,033	< 0,01	0,034	< 0,1	< 0,1	0,061
Dešťová voda halda 3 (vz. 4)	7,634	3,001	10,07	0,021	< 0,01	< 0,01	0,014	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Studna Řečany nad Labem (RStudna)	< 0,1	0,554	10,22	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt odkaliště (S1)	17,49	9,332	698,8	< 0,01	0,024	< 0,01	0,011	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Vrt Trnávka (OU)	0,140	0,450	2,007	0,012	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,01

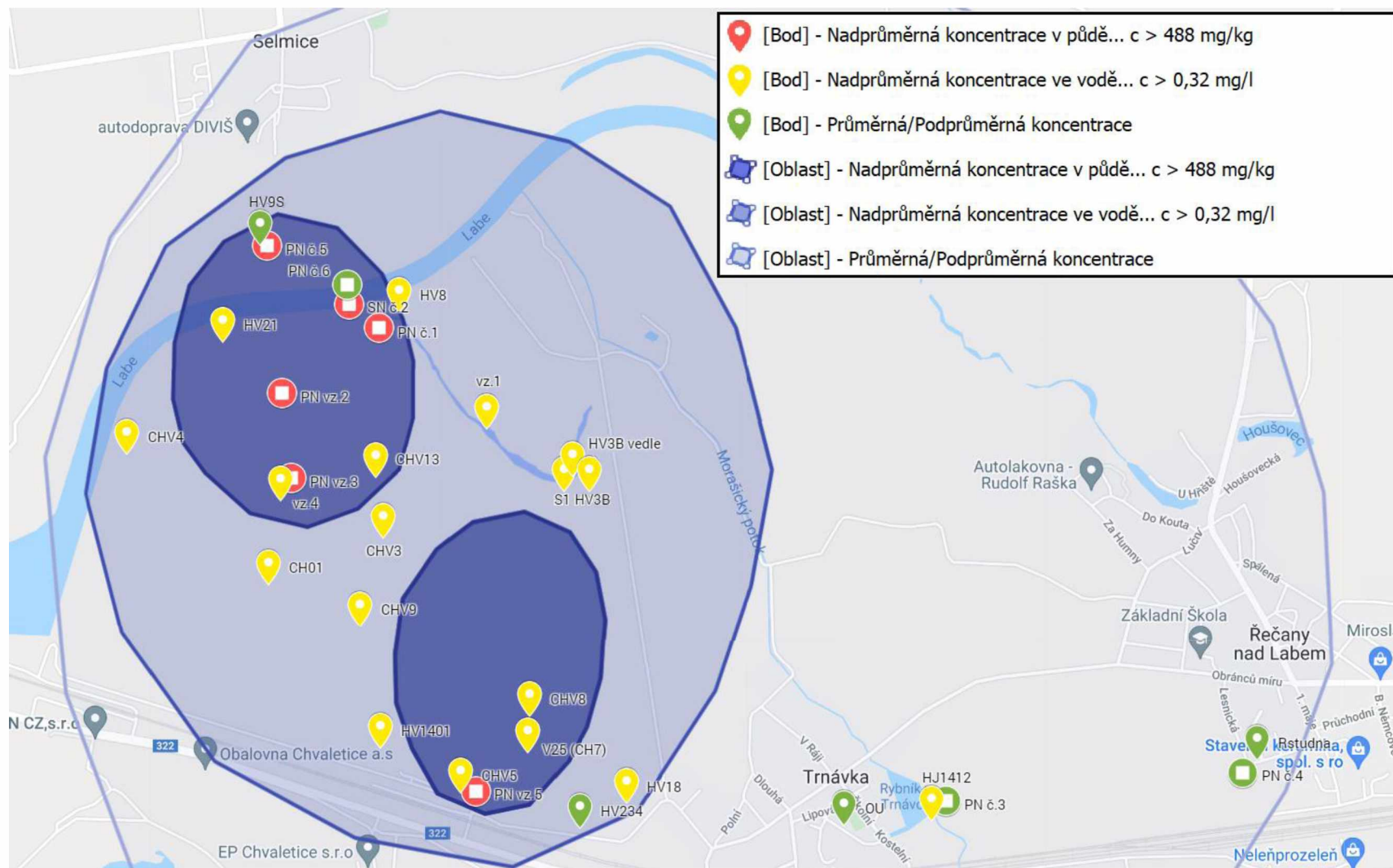
* pokud políčko tabulky obsahuje „<“ znamená to, že daný prvek byl pod detekčním limitem

Pro možnost zhodnotit experimentálně získaná data jsou v následující **Tabulce 5** uvedeny průměrné celosvětové koncentrace sledovaných prvků v půdě a hodnoty mezních indikátorů znečištění v podzemních vodách.

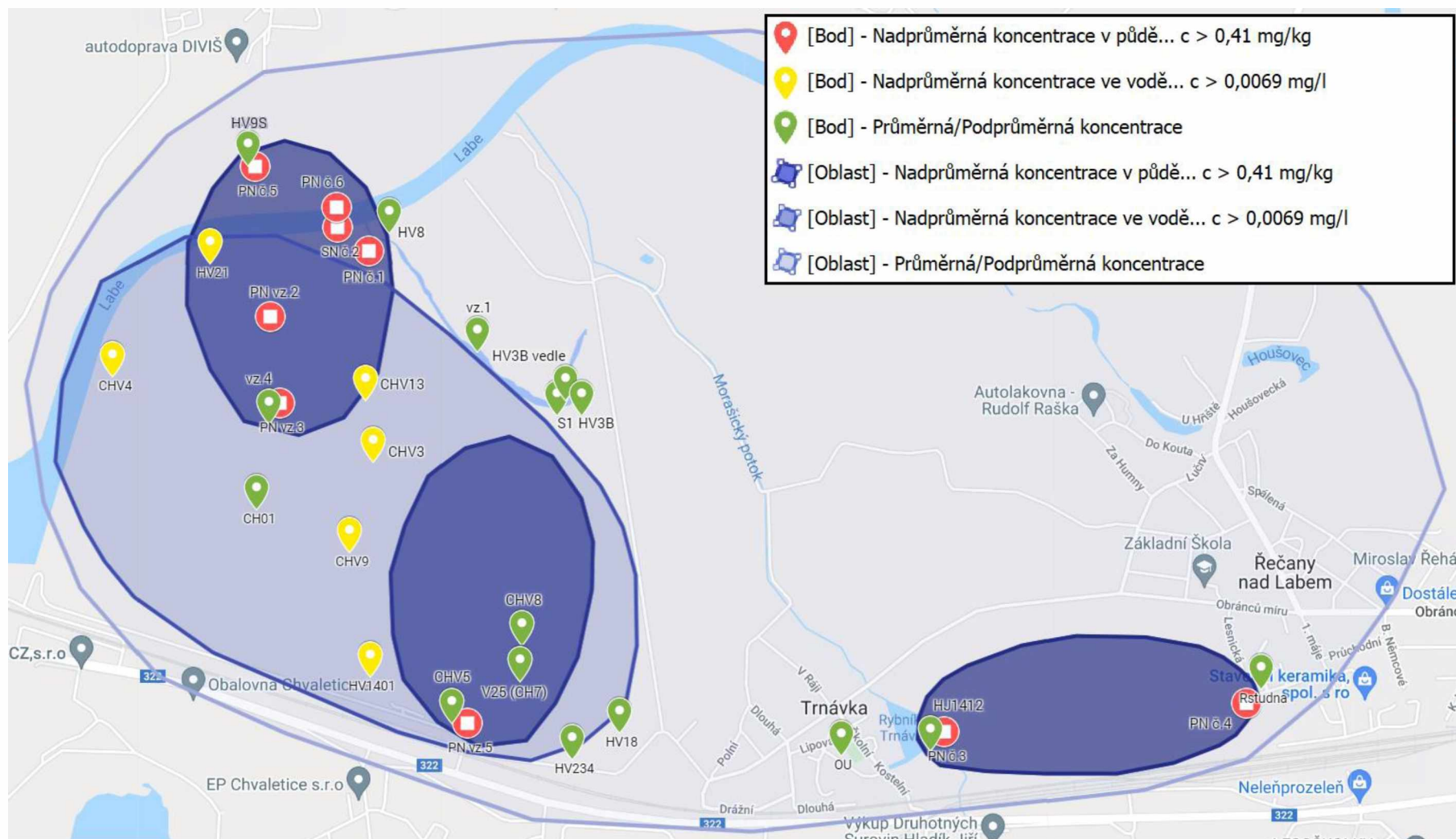
Tabulka 5: Průměrné koncentrace a mezní indikátory znečištění vybraných rizikových prvků [48] [49] [50]

Prvek	Mn	Fe	Mg	Cu	As	Cd	Ni	Pb	Zn	Cr
Průměrná světová koncentrace v půdě (mg/kg)	488	35000	5000	38,9	6,83	0,41	29	27	70	59,5
Mezní indikátor znečištění v podzemních vodách (mg/l)	0,32	11	-	0,62	0,005	0,0069	0,3	0,01	4,7	0,00003

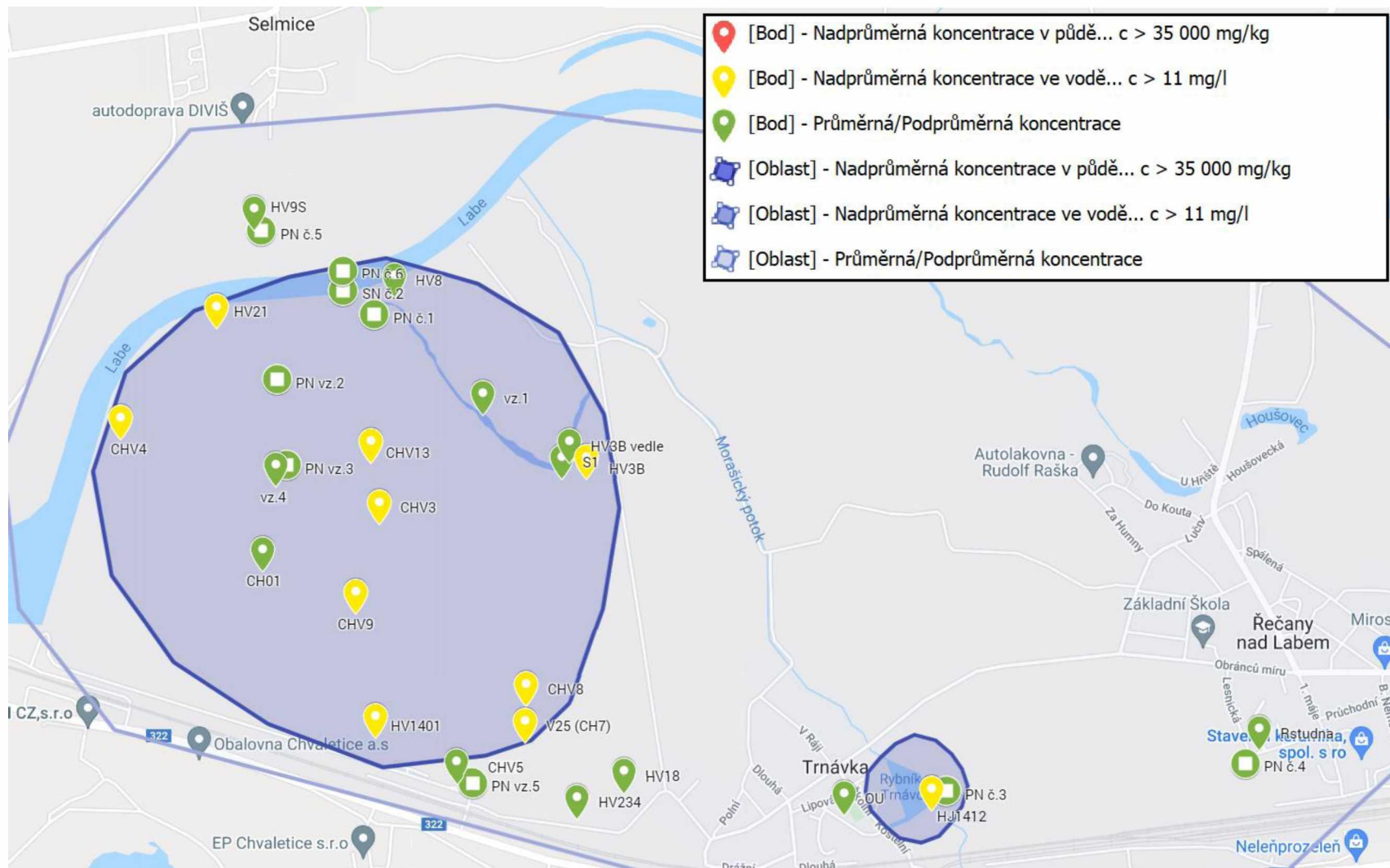
Srovnáním průměrných a naměřených koncentrací můžeme identifikovat jako významné prvky: Mangan (Mn), Kadmium (Cd), Železo (Fe) a Arsen (As). Naměřené koncentrace těchto prvků byly vyneseny do map, které jsou uvedeny v následujících obrázcích. V mapách byly koncentrace přesahující průměrnou koncentraci v půdě vyznačeny červeně, koncentrace přesahující mezní indikační hodnotu znečištění v podzemní vodě vyznačeny žlutě a koncentrace, které nepřesahovali ani jednu z těchto hodnot, zeleně. Značení vzorků zůstalo stejné. Na základě barevného vyznačení koncentrací byly do map následně vykresleny odhadované oblasti koncentrací v prostředí. Z těchto vyznačených oblastí můžeme následně odhadnout koncentrační gradienty a chování daných kovů v prostředí.



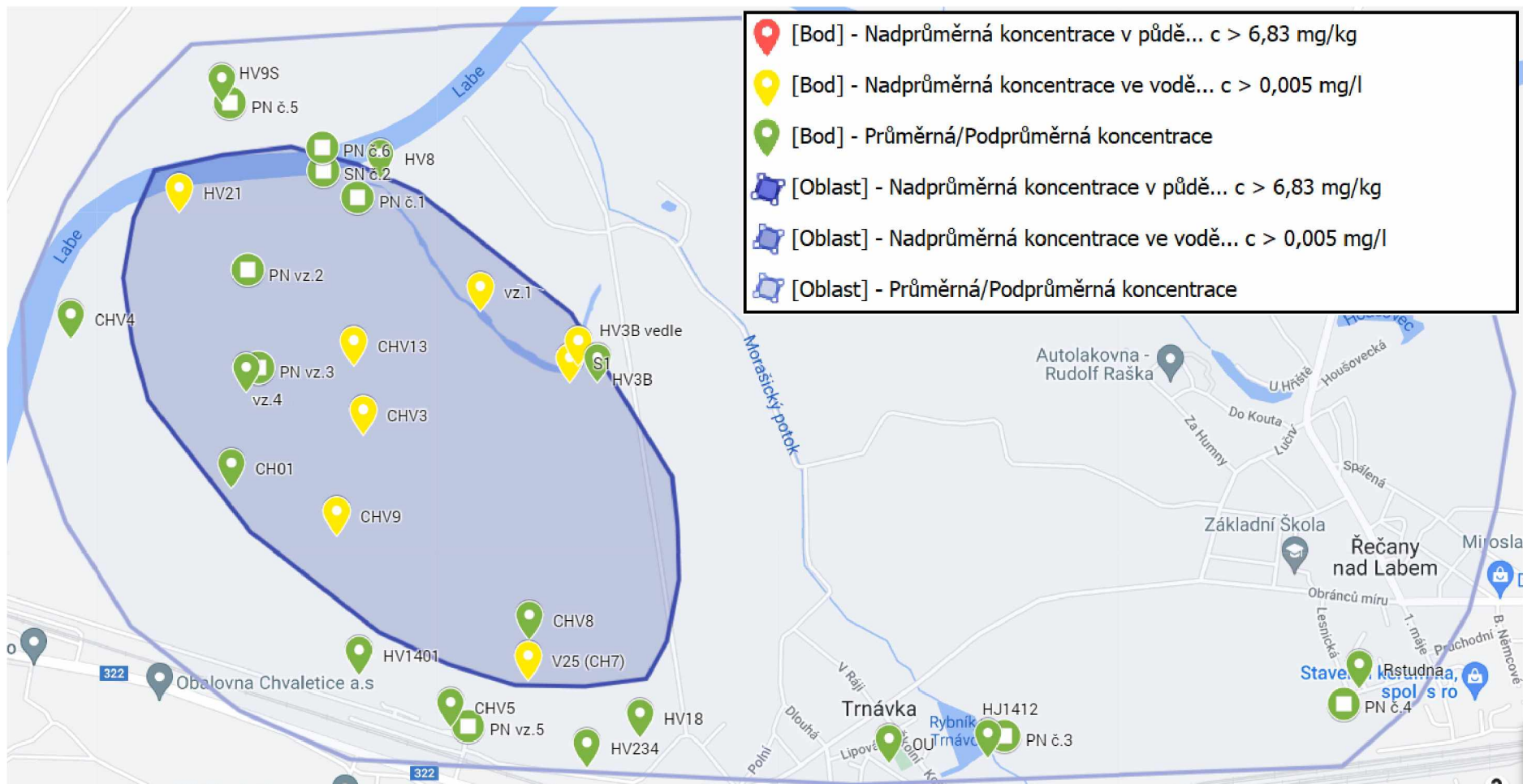
Obrázek 16: Mapa mobility manganu ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.



Obrázek 17: Mapa mobility kadmia ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.



Obrázek 18: Mapa mobility železa ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.



Obrázek 19: Mapa mobility arsenu ve studovaném prostředí s vyznačenými koncentracemi a koncentračními gradienty. Vzorky půd reprezentují čtverce, vzorky vod reprezentují kapky.

Mangan byl nejvíce koncentrován ve vzorcích půd odebraných v oblasti haldy č.3. Zde byla ve středu haldy naměřena koncentrace cca 42 000 mg/kg suché půdy (vzorek PN vz.3). Jelikož všechny haldy jsou tvořeny stejným materiálem, lze očekávat podobné hodnoty na území celého odkaliště. Řádový rozdíl v obsahu manganu mezi vzorky odebraných v prostředí a na hranicích odkaliště naznačuje postupný pokles koncentrace, podobně jako zde dochází k poklesu rázu odkaliště, indikující horizontální uvolňování kovů směrem od středu haldy. Srovnáním vzorků půd a vod odebraných na hranicích odkaliště (př.: PN č.1 a HV21) zjišťujeme tendenci manganu se imobilizovat v půdách, kde za vhodných podmínek může docházet k vymývání do podzemních vod. Soustředěním se na nejbližší hraniční oblast mezi odkalištěm a obcí Selmice, můžeme vidět, že trend pokračuje tímto směrem až po řeku Labe. Ve vzorcích vod a půd odebraných z řeky Labe (např. SN č.2 a HV3B vedle) byla, v porovnání se světově průměrnými a s mezními hodnotami, naměřena zvýšená koncentrace manganu, naznačující vymývání manganu do řeky [48] [50]. Směrem od řeky Labe k obci Selmice vidíme, že dochází k poklesu koncentrace manganu v půdě až na koncentrace v oblasti průměrných hodnot, nicméně stále zde můžeme detekovat viditelně vyšší než průměrné koncentrace (př.: vzorek PN č.5). Naše výsledky ukazují, že ve studovaném prostředí obsahující nadprůměrné koncentrace manganu, dochází k horizontálnímu vymývání imobilizovaného manganu směrem od středu odkaliště, odkud se mangan za správných podmínek vyluhuje do místních povrchových a podzemních vod, kde je následně uchován nebo odváděn proudem řeky Labe. Zvýšené mobilizaci manganu v oblasti odkaliště může napomáhat absence vegetační pokrývky, způsobené zasolením místní pedosféry, nebo nízké hodnoty pH podzemních vod, které patrně pochází z prosáklého půdního roztoku. Jak je uvedeno ve zprávě z monitoringu podzemních vod na území hald a okolí, která nám byla poskytnuta zástupcem GEOMIN s.r.o., poslední 2 roky dochází v podzimním období k poklesu pH podzemních vod, způsobeným srážkovým loužením kyselých rud obsažených v matrici odkaliště. Řekou odváděný mangan může být dále sorbován půdou na druhém břehu řeky a následně využíván místně pěstovanými rostlinami pro syntézu organické hmoty, která napomáhá jeho zpětné imobilizaci.

Obsah kadmia byl u všech vzorků půd vyšší než průměrné celosvětové hodnoty. Charakter chování kadmia se velice podobá charakteristice manganu. Nejvyšší obsah byl naměřen u vzorků půd odebraných v oblasti haldy č.3. Směrem od středu haldy následně dochází k poklesu měřených koncentrací naznačující horizontální vymývání. U hraniční oblasti mezi odkalištěm a obcí Selmice vidíme rázný pokles v koncentraci, ale úroveň naměřených koncentrací je stále vyšší než světový průměr. Na rozdíl od manganu ale, můžeme tento trend

vidět i v oblasti obcí Trnávka a Řečany nad Labem. Z výsledků tedy můžeme uvažovat o mobilizaci kadmia z hald srážkami po svahu do nižších poloh s následnou akumulací v okolní zemědělské půdě a říčním sedimentu a případně očekávat transport Labem po proudu do vzdálenějších oblastí. Na druhém břehu řeky a v zemědělských půdách v okolí odkaliště můžeme detekovat vyšší než přirozenou koncentraci, ale srovnáním s řádovým poklesem v koncentračním trendu, můžeme uvažovat o imobilizaci místně pěstovanou florou [48].

Železo se v půdách přirozeně vyskytuje ve vysokých koncentracích, a to v řádu gramů na kilogram, což se potvrdilo i u studovaných vzorků. Ve studovaných vzorcích půd se koncentrace pohybovaly v rozmezí cca 3–30 g/kg suché půdy a ve vzorcích vody pak v rozmezí 0,103–366 mg/l. Naměřené koncentrace u půd nepřekračují světově průměrnou hodnotu [48]. Naměřené koncentrace u vzorků vod ale přesahují mezní indikační hodnotu přítomnosti znečištění, naznačující zvýšené vymývání do podzemních vod. Tento trend může být podle zpracovatelů zprávy monitoringu způsobován klesající hodnotou pH místních podzemních vod v deštivém období, kdy dochází k loužení zbytkových kyselých rud pyritu srážkovými vodami. Mobilita železa ve studovaném prostředí se výrazně podobá charakteristice manganu.

Arsen následuje charakter, který byl již evidován u železa, s výjimkou řádové velikosti naměřených koncentrací. Arsen byl, ve srovnání s mezními indikačními hodnotami uvedenými ve věstníku Ministerstva životního prostředí, u jistých vzorků vod naměřen ve zvýšených koncentracích, převážně u vzorků odebraných v oblasti odkaliště [50]. Vzdalováním se od území ekologické zátěže dochází k poklesu koncentrace až na úroveň nižší než 10 µg/l, což je limit detekce.

Koncentrace mědi, niklu, olova a chromu byly v půdách naměřeny v relativně nízkých koncentracích a žádný ze vzorků nepřekročil průměrné hodnoty. Ve vzorcích vod byly obsahy téměř vždy pod limitem detekce, pouze nikl a měď se vyskytovaly v řádu setin až desetin mg/l ve vzorcích odebraných na území odkaliště, či jeho blízkosti. Hořčík byl ve studovaném prostředí naměřen v řádově vyšších koncentracích, nicméně, ani při nejvyšším obsahu nebyla překročena celosvětově průměrná koncentrace [48] [49].

Na základě naměřených koncentrací, pozici odebraných vzorků a směru koncentračních gradientů můžeme rozdělit vybrané studované kovy na 3 skupiny:

- a) Skupina 1 – kovy vyskytující se v nadprůměrných koncentracích v půdách i vodách na i mimo území odkaliště – Mangan (Mn) a Kadmium (Cd)
- b) Skupina 2 – kovy vyskytující se v nadprůměrných koncentracích ve vzorcích vod, převážně na území odkaliště – Železo (Fe) a Arsen (As)
- c) Skupina 3 – kovy o koncentracích na úrovni přirozeného pozadí – Měď (Cu), Nikl (Ni), Olovo (Pb), Chrom (Cr), Zinek (Zn) a Hořčík (Mg)

Možnou výjimkou pro toto zařazení může být hodnota koncentrace zinku u vzorku sedimentu SN č.2, kde zinek byl naměřen v koncentraci 88,55 mg/kg (průměrná hodnota: 70 mg/kg). Zinek byl u všech ostatních vzorků naměřen v koncentracích, které nepřesahovali průměrnou hodnotu [48] [50]. Možným důvodem pro tuto výjimku je tendence zinku se akumulovat v říčních sedimentech. Podle akademické práce studující antropogenní znečištění Labských sedimentů, zinek běžně doprovází kovové rudy se zvýšeným obsahem kadmia. Zinek zároveň patří mezi kovy, které se běžně dostávají do prostředí oxidačním rozkladem sulfidických rud. Říční sedimenty, pak mohou za vhodných podmínek rozpuštěné kontaminanty odvádět nebo je akumulovat v nerozpustné formě po dlouhou dobu. Zinek může být původem i z okolních zemědělských půd ve formě znečišťující příměsi ve hnojivech [51]. Nadprůměrná hodnota zinku by pak mohla naznačovat jeho zvýšenou akumulaci říčním sedimentem.

4 ZÁVĚR

Ve studované lokalitě byl zjištěn zvýšený obsah manganu a kadmia ve vodním i v půdním prostředí, kde nejvyšší koncentrace byly zjištěny na území odkaliště. Dále ve vodách byl naměřen zvýšený obsah železa a arsenu, kde opět nejvyšší koncentrace byly naměřeny na území odkaliště. Analýzou lokality a jejího okolí můžeme předpokládat, že kovy jsou za vhodných podmínek, vyvolaných zejména svahovitostí odkaliště, absencí rozmanité vegetační pokrývky, poklesem půdního pH a pH podzemních vod, zmobilizovány směrem od středu odkaliště do jeho okolí a k řece Labe. U identifikovaných prvků zde dochází k poklesu koncentrace až do oblasti průměrných hodnot. Z charakteristiky prostředí uvažujeme, že zmobilizované prvky jsou zde buďto imobilizovány místně pěstovanou vegetací nebo jsou odváděny řekou Labe ze studované oblasti.

Z výsledků můžeme dále vyvodit závažnost znečištění těžkými kovy ve studovaném prostředí a jeho okolí. Nejvyšší koncentrace kovů byla zjištěna na území odkaliště a v okolí odkaliště dochází k poklesu koncentrace do průměrné oblasti. Nicméně u jistých vzorků nedošlo k poklesu až na průměrnou či podprůměrnou úroveň. Toto zjištění může být problematické např. u kadmia, kde naměřená koncentrace ve vzorcích odebraných v obcích Trnávka a Selmice (PNč.3 a PNč.5) byla až dvojnásobek průměrné hodnoty. Pouze z velikosti koncentrace je těžké usoudit nebezpečnost dané situace, proto by bylo vhodné se v budoucích studiích zaměřit výhradně na identifikované kovy, jejich koncentraci v místně pěstované vegetaci a možný dálkový přenos vymytých kovů řekou Labe do vzdálenějších oblastí.

Postupy použité v této práci byly vhodně zvolené, nicméně z nedostatků této práce můžeme pro budoucí studie doporučit jisté úpravy v procesu analýzy kovů. U postupů vzorkování studované lokality můžeme doporučit odebrání většího počtu vzorků, kde bude mimo jiné zahrnut i vliv proudu řeky Labe. Pro lepší identifikaci možných vlivů prostředí na mobilitu kovů můžeme doporučit měření vybraných geofaktorů, které byly probrány v této práci (např. pH, obsah organické hmoty aj.). Proces extrakce pomocí kyseliny dusičné byl dobrým způsobem, pro analýzu obsahu kovů v půdě, pokud ale budou v budoucí studii měřeny geofaktory jako obsah organické hmoty, bylo by vhodné provést i extrakci pomocí jiných roztoků, které by lépe reprezentovali vliv daného geofaktoru (pro organickou hmotu např.: extrakce pomocí 0,05 M roztoku ETDA). Metoda analýzy kovů pomocí ICP-OES a AAS byly vhodně zvolené. Pro přesnější identifikaci závažnosti znečištění těžkými kovy bychom doporučili přizpůsobit metodu, tak aby koncentrace bylo možno naměřit až na úroveň průměrné hodnoty (např. snížit dolní hladinu koncentrace kalibrační křivky).

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FERRANTE, M., G. Oliveri CONTI, Z. RASIC-MILUTINOVIC a D. JOVANOVIC. *Health Effects of Metals and Related Substances in Drinking Water*. 1. London: IWA Publishing, 2014, s. 6-73. ISBN 978-1-84040-597-1.
- [2] Definitions. RATHOURE, Ashok K. a Vinod K. DHATWALIA. *Toxicity and Waste Management Using Bioremediation*. USA: IGI Global, 2016, s. 2-3. ISBN 978-1-4666-9734-8.
- [3] Heavy Metal Pollution. CARRILLO-CEDILLO, Eugenia Gabriela, José Antonio RODRÍGUEZ-AVILA, Karina Cecilia ARREDONDO-SOTO a José Manuel CORNEJO-BRAVO. *Design of Experiments for Chemical, Pharmaceutical, Food, and Industrial Applications*. USA: IGI Global, 2020, s. 54. ISBN 978-1-79981-518-1.
- [4] Cadmium. The Merck Index Online [online]. USA, Canada: Royal Society of Chemistry, © 2013 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m2888/cadmium?q=authorize>
- [5] KOLÁŘOVÁ, I. Transport vybraných kovů z půdy do rostlin. Brno, 2009. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
- [6] Lead. The Merck Index Online [online]. USA, Canada: Royal Society of Chemistry, © 2013 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m6721/lead?q=authorize>
- [7] Heavy Metals. GRUMEZESCU, Alexandru Mihai a Alina Maria HOLBAN. *Food Safety and Preservation - Modern Biological Approaches to Improving Consumer Health*. London, Cambridge, San Diego, Kidlington: Elviesier, 2018, s. 148-335. ISBN 978-0-12-814956-0.
- [8] Arsenic. The Merck Index Online [online]. USA, Canada: Royal Society of Chemistry, © 2013 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m2054/arsenic?q=authorize>
- [9] Metals associated with acid rock drainage and their effect on fish Health and ecosystems. JACOBS, JAMES A., JAY H. LEHR a STEPHEN M. TESTA. *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils - Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation*. Hoboken New Jersey, Canada: John Wiley, 2014, s. 140-153. ISBN 978-0-470-48786-0.

- [10] Drinking Water Health Advisory for Manganese. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2004. EPA-822-R-04-003. Dostupné také z: https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-09/documents/support_cc1_magnese_dwreport_0.pdf
- [11] ČESKÁ REPUBLIKA. Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva ČR ve vztahu k životnímu prostředí: ZDRAVOTNÍ DŮSLEDKY ZÁTĚŽE LIDSKÉHO ORGANISMU CIZORODÝMI LÁTKAMI Z POTRAVINOVÝCH ŘETĚZCŮ, DIETÁRNÍ EXPOZICE. s. 16-18. Praha: Státní zdravotní ústav, 2021.
- [12] SELINUS, Olle. WATER HARDNESS AND HEALTH EFFECTS. Essentials of Medical Geology - Impacts of the Natural Environment on Public Health. USA, Londýn: Elviesier, 2005, s. 339. ISBN 978-0-12-636341-8.
- [13] Chromium. The Merck Index Online [online]. USA, Canada: Royal Society of Chemistry, 2013 [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m3505/chromium?q=authorize>
- [14] ARAS, Namik K. a O. Yavuz ATAMAN. Trace Element Analysis of Food and Diet. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2006, s. 142-241. ISBN 978-0-85404-576-1.
- [15] Nickel. The Merck Index Online [online]. USA, Canada: Royal Society of Chemistry, 2013 [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m7853/nickel?q=authorize>
- [16] Bioavailability. RANKIN, W. J. Minerals, Metals and Sustainability - Meeting Future Material Needs. Australia, New Zealand: CSIRO Publishing, 2011, s. 241. ISBN 978-0-643097-26-1.
- [17] Význam biodostupnosti při působení kontaminantů na půdní organismy a v hodnocení ekologických rizik. Ekomonitor.cz [online]. Beroun: Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, 2011 [cit. 2022-03-06]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/file/seminare/2011-03-23/prezentace/11_Hofman.pdf
- [18] BHANDARI, Alok, Rao Y. SURAMPALLI, Pascale CHAMPAGNE, Say Kee ONG, R. D. TYAGI a Irene M. C. LO. Remediation Technologies for Soils and Groundwater. Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers (ASCE), 2007, s. 17-22. ISBN 978-0-7844-0894-0.

- [19] WARREN, Lesley A. a Elizabeth A. HAACK. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*. 4th. Canada: Elsevier, 2000, s. 1. ISSN 0012-8252.
- [20] MAGALHÃES, Danielly de Paiva, Mônica Regina da Costa MARQUES, Darcilio Fernandes BAPTISTA a Daniel Forsin BUSS. Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environmental Chemistry Letters*. 13th. Switzerland: Springer International Publishing, 2015, s. 1-3.
- [21] BARR, P.GEO., JAMES, JIANHUI (JOHN) HUANG PH.D., P.ENG., MARK HORAN, P.ENG., HASSAN GHAFARI, P.ENG. a CHRIS JOHNS, P.ENG. Technical Report and Preliminary Economic Assessment for the Chvaletice Manganese Project, Chvaletice, Czech Republic. Vancouver, British Columbia: Tetra Tech Canada, 2019. FILE: 704-MIN.VMIN03117-01. Dostupné také z: https://www.miningnewsfeed.com/reports/Chvaletice_PEA_03152019.pdf
- [22] UHROVÁ, Lucie. Tektonika chvaletického masivu. Brno, 2020. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Ústav geologických věd. Vedoucí práce Doc. RNDr. Rostislav Melichar, Dr.
- [23] [Seznam.cz, a. s.]. In: *Mapy.cz* [online] © 2022 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://mapy.cz/zakladni?x=15.4357796&y=50.0363991&z=14>
- [24] Chvaletice. Železné hory - a geologically significant region [online]. Česká republika: Nature Conservation Agency of the Czech Republic, © 2022 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.geoparkzh.cz/gvo/en/chvaletice/>
- [25] Železné hory na mapě Česka. [Wikipedie]. In: *Wikipedia.org* [online] 2021 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%BDelezn%C3%A9_hory
- [26] Rodochrosite-quartz. [Milujemekameny.cz]. In: *Milujemekameny.cz* [online] © 2022 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://milujemekameny.cz/kamen/rodochrozit/>
- [27] Kutnohorite. [Pinterest]. In: *Pinterest.com* [online] © 2022 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://cz.pinterest.com/pin/598415869220048883/>
- [28] Spessartin (Wu-šan, prefektura Čang-čou, provincie Fu-ťien, Čína). [Wikipedie]. In: *Wikipedia.org* [online] 2021 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Spessartin>
- [29] Rodonit: Chvaletice, Česká republika. [Zbyněk Buřival]. In: *Rockhound.cz* [online] © 2021 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://rockhound.cz/fotografie-mineralu/5243>

- [30] Sursassit. [Stefan Schorn und andere Autoren]. In: *Mineralienatlas.de* [online] © 2022 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Sursassit>
- [31] Pyroluzit. [Nerosty.cz]. In: *rockshop.mineral.cz* [online] © 2008 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: https://rockshop.mineral.cz/nerosty/pyroluzit/2390_pyroluzit
- [32] Pyrit. [Nerosty.cz]. In: *nerosty.cz* [online] © 2008 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: https://www.nerosty.cz/nerosty/pyrit/219_pyrit
- [33] Kurchatovite. [Hudson Institute of mineralogy]. In: *mindat.org* [online] © 2022 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-2293.html>
- [34] HUDCOVÁ, Hana. Extrakční postupy používané v analýze půd. Pardubice, 2012. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
- [35] SCHOENLEBER, Jerry R., ed. Field Sampling Procedures Manual: Chapter 5: Sampling Equipment. New Jersey, USA: New Jersey Department of Environmental protection, 2005. Dostupné také z: https://www.nj.gov/dep/srp/guidance/fspm/pdf/chapter05_all.pdf
- [36] Collection and Preservation of Water Samples. Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing (33rd Edition) and AASHTO Provisional Standards, 2013 Edition. 33rd. USA: American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO), 2013, s. 7. ISBN 978-1-56051-565-4.
- [37] Základní principy chemické analýzy. BARTOŠ, Martin, Jitka ŠRÁMKOVÁ, Václav STANĚK, František RENGGER a Jaromír KALOUS. ANALYTICKÁ CHEMIE I. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra analytické chemie, 2004, s. 17-18.
- [38] Kvartace. [Stavební fakulta ČVUT v Praze]. In: *tpm.fsv.cvut.cz* [online] [cit. 2022-03-02]. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/SH01/SH01-2.pdf>
- [39] Schéma kvartace. [Katedra Geologie Přírodovědecká Fakulta Univerzita Palackého]. In: *geology.upol.cz* [online] [cit. 2022-03-02]. Dostupné z: https://www.geology.upol.cz/upload/studijni_materialy/plne_texty_skript/2005_Dolnicek_Zdenek_Metody_laboratorního_vyzkumu.pdf
- [40] ŠEBEK, Ondřej, Martin MIHALJEVIČ a Ladislav Strnad. ODBĚRY A PŘÍPRAVA GEOLOGICKÝCH VZORKŮ, REFERENČNÍ MATERIÁLY V GEOLOGII. MODERNÍ ANALYTICKÉ METODY V GEOLOGII. Praha, 2008, s. 6-9.

- [41] RASHID, Harunur, Zeenath FARDOUS, Khorshed ALAM, Mohammed MONIRUZZAMAN, Siew Hua GAN, Alamgir Zaman CHOWDHURY a Latiful BARI. Determination of heavy metals in the soils of tea plantations and in fresh and processed tea leaves: an evaluation of six digestion methods. *Chemistry Central Journal*. 10. Chemistry Central, 2016, s. 2.
- [42] REDDY, Michael Martin, E. SHPIRT a K.V. KRISHNAMURTY. Trace metal extraction of soils and sediments by nitric acid hydrogen peroxide. *Atomic Absorption Newsletter*. 15th. New York: Environmental Health Center: Division of Laboratories and Research, New York State Department of Health, 1976, s. 68.
- [43] Fundamental Principles. BOUIS, Paul A. Reagent Chemicals - Specifications and Procedures for Reagents and Standard-Grade Reference Materials. 11th. Washington, DC: Oxford University Press, 2015, s. 73. ISBN 978-0-8412-3045-3.
- [44] Example of an ICP-OES setup. [LabX Media Group]. In: *technologynetworks.com* [online] © 2022 [cit. 2022-03-01]. Dostupné z: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/icp-oes-icp-chemistry-icp-oes-analysis-strengths-and-limitations-342265>
- [45] KOMÍNKOVÁ, Jana a Oto MESTEK. ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE: Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II [online]. Praha, 1997. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/AAS.pdf?redirected>. Skripta. VŠCHT PRAHA.
- [46] Schematic diagram of AAS. [ResearchGate]. In: *researchgate.net* [online] © 2022 [cit. 2022-04-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/5-Schematic-diagram-of-AAS_fig5_47756477
- [47] MILDE, David. Aplikace AAS [online]. Olomouc, 2020. Dostupné z: <https://ach.upol.cz/download/189>. Skripta. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [48] KABATA-PENDIAS, Alina. Trace Elements in Soils and Plants. 4th edition. United States of America: CRC Press | Taylor & Francis Group, 2011, s. 41. ISBN 978-1-4200-9368-1.
- [49] PROF. ING. RICHTER, Rostislav, DrSc. ŽIVINNÝ REŽIM PŮD: HOŘČÍK V PŮDĚ. In: Web2. Mendelu [online]. Brno: Ústav agrochemie a výživy rostlin, 2007, 16.1.2007 [cit. 2022-06-07]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_mg.htm

- [50] VĚSTNÍK MINISTERSTVA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. 14. Česká republika: Ministerstvo životního prostředí, 2014.
- [51] HEISMANOVÁ, Pavla. Antropogenní znečištění Labských sedimentů. Praha, 2015. Bakalářská práce. UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE. Vedoucí práce RNDr. Dagmar Chalupová, Ph.D.