

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Použití metodiky sekvenční extrakce pro zjištění speciace antimonu v kontaminovaných půdách

Diplomová práce

Václav Tejnecký



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vojtěch Ettler, PhD.

Praha 2007

ABSTRAKT

Příbram, tradiční průmyslové a hutnické centrum, je za dobu svého hospodářského rozmachu znečištěna řadou kontaminantů, jedním z nich je i antimon. Antimon (Sb) je toxický polokov, jehož tolerovatelné koncentrace pro půdy jsou okolo 5 mg.kg^{-1} . V oblasti Příbrami však koncentrace Sb v půdě dosahuje až dvoustnásobek této hodnoty. Hlavním zdrojem Sb jsou emise z primární (zpracování Pb rudy) a sekundární (recyklace Pb akumulátorů) metalurgie olova ve Lhotě u Příbrami. Z důvodu vysokých koncentrací Sb je lokalita vhodná pro bližší zkoumání vazby a mobility Sb pomocí sekvenční extrakce (SEA). Byla použita modifikovaná SEA podle Wenzela et al. (2001) užívaná pro stanovení speciace As z důvodu předpokladu podobnosti chování As a Sb.

Vzorky byly odebírány v prostředí lesní a zemědělské půdy ve vzdálenosti cca 1 km od hlavního zdroje kontaminace – hutního závodu. V zalesněné oblasti byly kromě jednotlivých půdních horizontů odebrány také vzorky opadu smrku (*Picea abies*), v místě odběru polní půdy byla také vzorkována kukuřice (*Zea mays*) s kořínky za účelem zjištění obsahu Sb v pletivech rostlin. Pro kontrolu pozadřových koncentrací Sb byly odebrány i vzorky podložních hornin.

Výsledky celkových rozkladů prokázaly předpoklad, že tyto půdy budou značně kontaminovány Sb i As a to v maximálním případě až $1720 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ a $467 \text{ mg As.kg}^{-1}$ v horizontu B u lesní půdy. Hodnoty v zemědělské půdě, byly oproti lesnímu profilu relativně nízké a to okolo $100 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ a okolo $170 \text{ mg As.kg}^{-1}$ v horizontech A a B. Tento fenomén je pravděpodobně způsoben zejména velkou intercepcí imisí v lesním ekosystému a zemědělským využitím polních půd (orba, odnos biomasy,...). Studium rostlinných pletiv ukázalo, že i zde jsou koncentrace Sb dosahují hodnot až 163 mg.kg^{-1} , což přesahuje běžnou mez pro cévnaté rostliny ($0,2$ až 50 mg.kg^{-1}). Pro oba kontaminanty byly také ve většině vzorků překročeny hodnoty znečištění stanovené Ministerstvem životního prostředí.

Sekvenční extrakce potvrdila podobnost chování Sb a As a to převážně v zemědělské půdě. Převažující frakcí v zemědělské půdě byl Sb a As vázaný na amorfní oxyhydroxidy Fe. Rozdílnost chování mezi Sb a As bylo zjištěno v horizontech s vysokým podílem organického uhlíku v prostředí lesní půdy (horizonty A a B). V tomto případě byla převážná část Sb (70 – 90 %) zastoupena v reziduální frakci, As byl v této frakci přítomen v nižších obsazích a hlavní frakcí je zde opět As vázaný na amorfní oxyhydroxidy Fe.

Korelace Sb a As se zjištěnými fyzikálně-chemickými parametry odebíraných půd potvrdily předpoklad závislosti vazby Sb a As na oxyhydroxidy Fe. V organických horizontech lesní půdy je možné předpokládat kombinaci více parametrů (oxyhydroxidy Fe, pH, TOC) na sorpci Sb. Toto zjištění by mohla potvrdit také SEA, která přímo pracuje s frakcí vázanou na organickou hmotu, jako je např. sekvenční extrakce podle BCR.

SUMMARY

The city of Příbram (Czech Republic) is located in a traditionally industrial, mining and metallurgical district. During the hundred years of these activities, the area has been severely contaminated by toxic elements, including antimony (Sb). Generally, the acceptable Sb concentration limit in soils is supposed to be 5 mg.kg^{-1} . In the Příbram area, the Sb concentrations in soils are exceeding more than 200x this limit. The main source of Sb in the studied environment is related to emissions from primary and secondary Pb smelting. This study is focused on application of sequential extraction procedure (initially used by Wenzel et al., 2001 for As speciation) to forest and tilled soil profiles heavily polluted by Sb and located in the vicinity of the Příbram smelter (1 km).

Maximum concentrations were $1720 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ and $467 \text{ mg As.kg}^{-1}$ in horizon B of forest soil. In the tilled soil, significantly lower concentrations of Sb and As were determined ($100 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ and $170 \text{ mg As.kg}^{-1}$ in horizons A and B, respectively). These results can be related to higher interception of smelter emissions by tree canopies in the forest system and/or to intense agricultural practice in tilled soils (tillage, biomass loss,...). In the tissues of plants growing on these contaminated soils, the Sb concentrations reached $163 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$, significantly exceeding limits for plants according to current literature review (50 mg.kg^{-1}).

The sequential extraction procedure revealed a similar chemical fractionation of Sb and As in the tilled soil, where these elements are mostly bound to Fe oxides. Furthermore, the correlation between Sb, As and physiochemical soil parameters also indicated that Sb and As are mostly associated with hydrous Fe oxides. Different behaviour was observed for Sb and As in the organic forest soil horizons (A and B). Here, Sb was predominantly present in the residual fraction, presumably bound to organic matter (70 – 90 % Sb), whereas As was rather associated with amorphous and crystalline hydrous Fe oxides. More complex binding mechanisms of Sb can occur in organic forest soil horizons, probably also influenced by other parameters (mainly organic matter content, soil pH, ...). A BCR sequential extraction procedure (with “organic matter” extraction step) would probably be more suitable for understanding the extent of Sb binding to organic matter in contaminated forest soils.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. ANTIMON A JEHO CHOVÁNÍ V PROSTŘEDÍ	2
2.1. Základní informace o antimonu	2
2.1.1. Produkce antimonu	2
2.1.2 Použití antimonu	3
2.2. Nebezpečnost antimonu	3
2.3. Výskyt a chování antimonu v přírodě	4
2.3.1 Antimon v rostlinách	5
2.3.2 Antimon ve vodném prostředí	6
2.3.3 Vazba antimonu na huminové kyseliny	7
2.3.4 Vazba Sb na oxyhydroxidy Fe	9
2.3.5 Mobilita Sb v půdách a povrchových, silně kontaminovaných prostředích	9
3. METODIKA PRÁCE	12
3.1 Popis lokality	12
3.1.1 Geologická charakteristika lokality	12
3.2 Odebírání půdních vzorků	12
3.2.1 Pedologická charakteristika vzorkovaných půd	13
3.3 Příprava vzorků	13
3.4 Stanovení pH půdních vzorků	14
3.5 Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC)	14
3.6 Stanovení oxalátově výměnných kationtů	14
3.7 Celkový rozklad půdních, horninových vzorků a biologických vzorků	14
3.8 Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a síry	15
3.9 Sekvenční extrakční analýza (SEA)	15
3.10 Statistické vyhodnocení	17
4. VÝSLEDKY	18
4.1 Celkové rozklady	18
4.1.1 Lesní půdní profil (P1)	18
4.1.2 Profil zemědělskou půdou (P2)	18
4.2 Ostatní parametry půd	19
4.2.1 pH	19
4.2.2 Organický uhlík.....	19
4.2.3 Anorganický uhlík.....	19
4.2.4 pH	19
4.2.5 Oxalátově výměnné Fe, Mn a Al	19
4.2.6 Kationtová výměnná kapacita (CEC)	20
4.3 Výsledky sekvenční extrakční analýzy (SEA)	24
4.3.1 Sekvenční extrakční analýza profilem lesní půdy (profil P1)	26
4.3.2 Sekvenční extrakční analýza vzorků z profilu zemědělské půdy (P2)	28

5. DISKUZE	30
5.1 Zhodnocení správnosti celkových rozkladů	30
5.2 Kontaminace půd a biologických vzorků	30
5.3 Specifikace vazby Sb a As	32
5.4 Zhodnocení sekvenční extrakční analýzy (SEA)	33
5.4.1 Správnost měření extraktů sekvenční extrakční analýzy (SEA)	33
5.4.2 Suma frakcí versus celkový rozklad – As	33
5.4.3 Suma frakcí versus celkový rozklad – Sb	33
5.4.4 Zhodnocení vhodnosti sekvenční extrakční analýzy (SEA)	35
5.4.5 Možnosti sekvenční extrakce podle BCR.....	36
6. ZÁVĚR	37
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Tok antropogenního Sb ze záznamu depozice z rašeliniště v centrálním Skotsku	3
Obr. 2. Geochemická reaktivita Sb	5
Obr. 3. Schématický obrázek povrchové reakce, zobrazující sorpci Sb^{3+} , elektronový přenos a uvolnění Sb^{5+} a Fe^{2+}	6
Obr. 4. Eh – pH diagram systému Sb–S–H ₂ O	7
Obr. 5. Vazba Sb na funkční skupiny humionových kyselin	8
Obr. 6. Sorpce Sb^{5+} na huminové kyseliny v závislosti na pH. Koncentrace Sb 0,113 mg.l ⁻¹	9
Obr. 7. Vztahy mezi antimonitem a jeho oxidačními produkty	11
Obr. 8. Schematický plánec studované oblasti v okolí metalurgického závodu Kovohutě Příbram, a.s. s vyznačenými místy odběru půdních profilů	13
Obr. 9. Fyzikálně-chemické parametry profilu lesní půdou	22
Obr. 10. Fyzikálně-chemické parametry profilu zemědělskou půdou	23
Obr. 11. Výsledky sekvenční extrakce v horizontech lesního půdního profilu. Frakce Sb a As extrahované SEA	27
Obr. 12. Výsledky sekvenční extrakce pro horizonty zemědělského půdního profilu. Frakce Sb a As extrahované SEA	29
Obr. 13. Zobrazení rizikovosti vzorkovaných půd.	31
Obr. 14. Závislost mezi $\text{Sb}_{\text{sum}}/\text{Sb}_{\text{celk}}$ a obsahem TOC v lesním půdním profilu.	34

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Základní chemické informace o antimonu	2
Tab. 2. Toxikologie Sb	4
Tab. 3. Tabulka certifikovaných a naměřených hodnot	15
Tab. 4. Sekvenční extrakční analýza pro As a Sb (modifikováno podle Wenzela et al. 2001)	16
Tab. 5. Tabulka certifikovaných a naměřených hodnot	17
Tab. 6. Popis a vlastnosti studovaných horizontů lesní a zemědělské půdy	21
Tab. 7. Zhodnocení koncentrací Sb a As vázaných na jednotlivé frakce SEP pro lesní a zemědělský půdní profil (9 půdních horizontů) v mg.kg^{-1}	25
Tab. 8. Zhodnocení koncentrací Sb a As vázaných na jednotlivé frakce SEP pro lesní půdní profil (5 půdních horizontů) v mg.kg^{-1}	25
Tab. 9. Zhodnocení koncentrací Sb a As vázaných na jednotlivé frakce SEP zemědělský půdní profil (4 půdní horizonty) v mg.kg^{-1}	25
Tab. 10. Kritéria obsahu Sb a As v zeminách	30
Tab. 11. Porovnání sumy frakcí (Sb_{sum} , As_{sum}) a celkového rozkladu (Sb_{celk} , As_{celk}) v jednotlivých horizontech lesní a zemědělské půdy	34

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

- As_{celk} - součet hodnot As jednotlivých frakcí SEA
 As_{sum} - koncentrace As z celkových rozkladů
AAS - atomový absorpční spektrometr
Acidity - výměnná acidita
Alox - oxalátově výměnné Fe, Mn, Al
As(tot) - celkový obsah As v daném půdním horizontu
BC - suma bazických kationtů
CEC - kationtová výměnná kapacita
Feox - oxalátově výměnné Fe, Mn, Al
HPLC - vysokoučinná kapalinová chromatografie
ICP – MS - hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
Mnox - oxalátově výměnné Fe, Mn, Al
S(tot) - celkový obsah síry [%]
 Sb_{celk} - součet hodnot Sb jednotlivých frakcí SEA
 Sb_{sum} - koncentrace Sb z celkových rozkladů
Sb(tot) - celkový obsah Sb v daném půdním horizontu
SEA - sekvenční extrakční analýza
SEA podle BCR - sekvenční extrakční analýza vytvořená programem Standardizace, měření a testování Evropské unie (Standards, Measurements and Testing, SMT, dříve BCR)
SRM - standardní referenční materiál
TIC - celkový anorganický uhlík
TOC - celkový organický C

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA I. DOKUMENTACE PŮDNÍCH PROFILŮ

Profil P1

Profil P2

PŘÍLOHA II.

Tab. 1. Korelace-fyzikálně chemických parametrů zemědělské i lesní půdy; 39 vzorků. Použitá data v Příloze II. Tab. 2.

Tab. 2. Korelace-fyzikálně chemických parametrů lesní půdy; 20 vzorků. Použitá data v Příloze II. Tab. 2.

Tab. 3. Korelace fyzikálně-chemických parametrů zemědělské půdy; 19 vzorků. Použitá data v Příloze II. Tab. 2.

Tab. 4. Fyzikálně-chemická charakteristika půdních vzorků použitých ke korelacím uvedených v Příloze II. Tab. 1. - 3.

Tab. 5. Koncentrace Ca, Mn, Fe, Al, Sb a As jednotlivých frakcí SEA.

Tab. 6. Korelace mezi Ca, Mn, Fe, Al, Sb a As jednotlivých frakcí SEA; (9 vzorků, jednotlivé zkoumané půdní horizonty), zpracovávané hodnoty jsou uvedeny v Příloze II. Tab. 5.

PODĚKOVÁNÍ

Tato diplomová práce vznikla za odborného vedení RNDr. Vojtěcha Ettlera, PhD., jemuž bych rád poděkovat za připomínky k samotné práci, textu a výsledkům a za trpělivost při spolupráci se mnou. Poděkování patří i Grantové agentuře Univerzity Karlovi za financování práce (GAUK 283/2005/B-GEO).

Zaznít musí i poděkování řediteli Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za data naměřená pomocí ICP – MS, ale i za rady a postřehy při studiu a diplomové práci. Dík za naměřená data na AAS bych rád směřoval k RNDr. Ondřejovi Šebkovi. A nemohu zapomenou na neocenitelnou pomoc paní laborantky Marie Fayadové.

Mí rodiče, kamarádi, přátelé a zaměstnavatelé (sdružení Spotřebitel.cz, MČ Praha 10) jsou ti, kteří mne podporovali tu radami, tu financemi či dobrým jen slovem po dobu mého studia a tvorbě této diplomové práce. Za to všechno jim patří mé díky.

1. ÚVOD

Člověk v posledních stoletích značně zasahuje svým jednáním do životního prostředí jedince, celé populace a Země. Jedním z těchto zásahů je i těžba a zpracování rud. Antropogenní vliv je patrný již při těžbě a dále se rozrůstá při zpracování vydobyté rudy. Historická těžba a metalurgie polymetalických rud na Příbramsku má za následek vysoké obsahy antropogenních kontaminantů v půdách.

Antimon v oblastech ovlivněných důlní a metalurgickou činností úzce doprovází olovo. Emise popílků produkovaných metalurgií obsahují významné hodnoty Sb a to v rozmezí od 2 do 23 g.kg⁻¹. Některé vzorky popílků obsahují i fáze Sb (senarmontit - Sb₂O₃ a slitiny Sb a Pb (Ettler et al. 2005)).

Tyto popílky sedimentují v okolí hutních závodů a představují tak zvýšený antropogenní tok Sb a dalších látek do půd (Ettler et al. 2005; Jankovský 2003). Výskyt minerálů Sb je navíc běžný v celé příbramské polymetalické rudní oblasti. Půdy zde obsahují až X000 mg.kg⁻¹ Sb (Ettler et al. 2007; Nechutný 2005). Tolerovatelná a doporučená koncentrace Sb je zatím jen okolo 5 mg.kg⁻¹ (Hammel et al. 2000).

Problematika a migrace Sb v životním prostředí není v současné době úplně jasná (Johnson a Leuz 2004; Johnson et al. 2005). Hlavním mechanismem určujícím migraci Sb je vazba na oxyhydroxidy Fe a organickou hmotu (Johnson a Leuz 2004).

Tato práce je zpracovávána v rámci grantu GAUK 283/2005/B-GEO a navazuje na diplomovou práci Z. Nechutného z roku 2005. Cílem této diplomové práce je zjistit možnost využití sekvenční extrakční analýzy (SEA) používané pro As podle Wenzela et al. (2001) na kontaminované půdy zejména díky podobnému geochemickému chování Sb a As. Antimon pravděpodobně migruje jako oxyaniont podobný oxyaniontu As (Filella et al. 2002a; Roddick-Lanzilotta et al. 2002; Smedley a Kinniburgh 2002). Výběr lokalit odběru vzorků byl situován do prostředí zemědělské půdy a lesní půdy. V těchto dvou odlišných půdních prostředí budeme moci porovnat akumulaci a migraci Sb nejen v půdním profilu, ale i akumulace Sb v rostlinných pletivech zde rostoucích zemědělských plodin. Práce by měla přinést nové poznatky o vazbě Sb na jednotlivé půdní horizonty a půdní složky.

2. ANTIMON A JEHO CHOVÁNÍ V PROSTŘEDÍ

2.1 Základní informace o antimonu

Antimon (Sb) je přírodní prvek z V.a skupiny periodické tabulky prvků. Antimon může být přítomen v rozmanitých oxidačních stavech (-3, 0, 3+ a 5+), přičemž se v geochemických a biologických systémech setkáváme především s Sb v oxidačních stavech 3+ a 5+ (Filella et al. 2002a). Antimon má elektronovou konfiguraci [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³, která pokazuje na stabilitu oxidačních stavů Sb³⁺ a Sb⁵⁺. Volný elektronový pár 5s² Sb³⁺ je silně lokalizovaný, proto je koordinace Sb³⁺ asymetrická, podobná např. Pb²⁺. Vytváří trigonální pyramidové koordinace. Oxidovaná forma Sb je oktaedricky koordinována k šesti kyslíkovým atomům, symetricky konfigurovány v řadě s 4d¹⁰ elektrony (Scheinost et al. 2006).

Hodnoty ionizační energie Sb ukazují na možnou tvorbu iontů v nižších oxidačních stavech (Lukeš a Mička 1998). Některé další chemické vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 1.

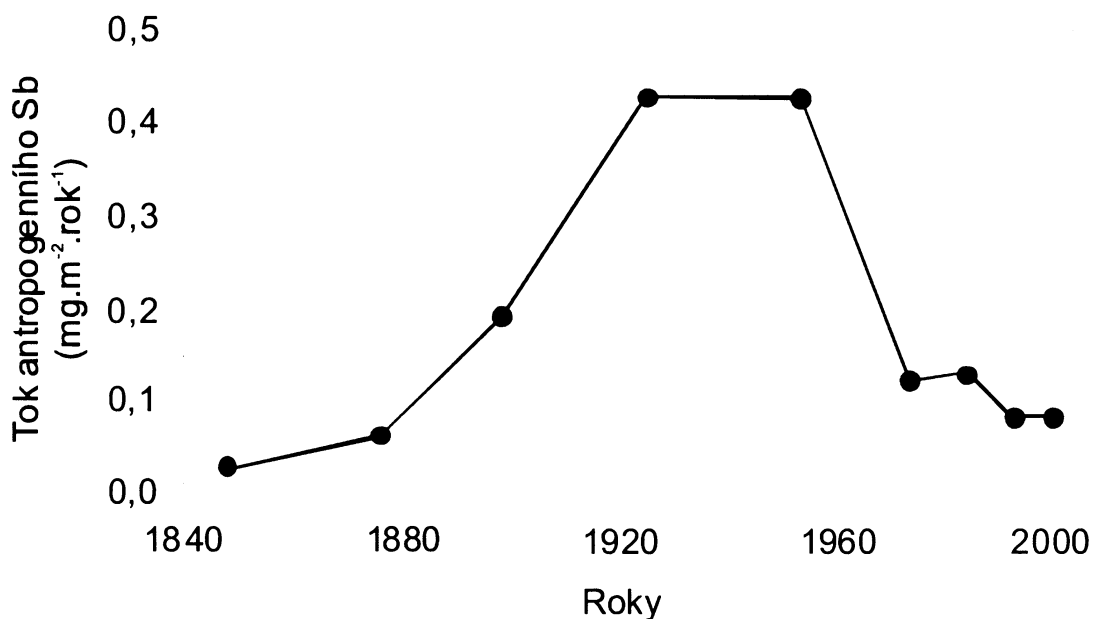
Původ jména antimon můžeme najít již ve spisech Constantina, lékaře jenž žil na konci 12. století a poprvé použil termín „antimonium“. Další z možností, kde vzešlo jméno antimon, pochází z náhodné otravy mnichů, kteří pojídali zřejmě vepřové maso z prasat přikrmovaných kusy antimonitu, zde je původ slova „anti-moine“. Tento příběh je s největší pravděpodobností původem z Francie. Slovo „antimony“ by mohlo také pocházet z řeckého „antimonos“, což znamená protichůdný k samotě, což značilo skutečnost, že byl tento prvek nacházen společně s dalšími prvky (Wang 1919).

Tab. 1. Základní chemické informace o antimonu (Lukeš a Mička 1998; Lueth 1999; Winter 2001 a Filella et al. 2002b).

Vlastnost [jednotka]	hodnota
Protonové číslo	51
Skupina periodické tabulky	Va
Atomová hmotnost [g]	121,60(1)
Základní elektronová konfigurace	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Přírodní izotopy	¹²¹ Sb (57,21%) ¹²³ Sb (42,79%)
Iontový poloměr [pm]	
Sb ⁵⁺	62
Sb ³⁺	76
Sb ³⁻	245
Teplota tání [°C]	630
Teplota varu [°C]	1635
Elektronegativita	1,82
Ionizační energie [kJ.mol ⁻¹]	834

2.1.1 Produkce antimonu

Rozsah historické produkce Sb popisují Cloy et al. (2005) s použitím studia depozice antimonu a olova v rašeliništích centrálního Skotska. Společně s datováním tak nepřímou ukázkou produkce antimonu za posledních 2500 let. Na Obr. 1. je zobrazen nárůst toku antropogenního antimonu v 19. a 20. století na zkoumané lokalitě. V porovnání s rokem 1800 lze zaznamenat takřka 500 % nárůst depozice antimonu v letech 1920 – 1960. Hlavní zdroje produkce antimonu a olova je doprava, spalování fosilních paliv, těžba a metalurgie rud olova. Jasně rozpoznatelné jsou i vlivy středověku i římského období na znečištění, v těchto dobách je produkce závislá na metalurgii a těžbě rud olova na britských ostrovech (Cloy et al. 2005).



Obr. 1. Tok antropogenního Sb ze záznamu depozice z rašeliniště v centrálním Skotsku (Cloy et al. 2005).

2.1.2 Použití antimonu

Antimon je znám již od antických dob, býval používán na čištění zlata od stříbra a mědi až do 18. století. V dnešní době je Sb používán v polovodičích pro výrobu infračervených detektorů a diod. Přítomnost Sb zvětšuje tvrdost a mechanickou pevnost. Antimon obsahují hlavně baterie, slitiny, ložiskové kuličky, brzdové destičky a kabely. Sb₂O₃ má mnoho použití např. jako ohnivzdorná složka textilu, plastů a lepidel, jako malířské barvivo, v keramice vypalovač, katalyzátor a odbarvovač skla. Sb₄O₈ je použitelný jako oxidační katalyzátor zvláště pro dehydrogenaci olefinů (Filella et al. 2002a). Dlouhodobě byl Sb používán na výrobu slitin, v dnešní době je největší část používána jako zpomalovač hoření. Rozdělení současného použití Sb je následné: zpomalovače hoření 55%, baterie 18%, chemikálie 10 %, keramika a sklářství 7% a ostatní 10% (Carlin 2000).

Antimon je také používán v lécích proti tropickým nemocem způsobovaných prvky jako je např. spavá nemoc (Filella et al. 2002a). Antimonové sloučeniny byly používány k léčbě syfilis.

Světová produkce antimonu je okolo 140 000 tun za rok (Carlin 2000).

2.2. Nebezpečnost antimonu

Antimon je zařazen jako nebezpečná látka pod číslem 7440-36-0 (databáze Chemical Abstracts). Hodnota pro přípustné znečištění povrchových vod v České republice je stanovena je 500 µg.l⁻¹ Sb (Vláda ČR 2003).

Antimon není biologicky akumulován, z tohoto důvodu je vliv Sb přijímaného prostřednictvím jídla velmi nízký. Antimon je přítomný v potravinách v hodnotách jednotek µg.kg⁻¹ a to i zelenině pěstované na kontaminovaných půdách (WHO 2003).

Antimon nemá žádnou biologickou funkci a je stejně jako arsen toxický. Mnohem toxičtější je redukovaná forma Sb³⁺ (Bencze 1994). Antimon je obvykle přítomný v lidských tkání v množství menším než 1 mg.kg⁻¹ (Filella et al. 2002a).

Nebezpečnost a limity Sb stanovené Americkou agenturou životního prostředí (U.S. EPA) jsou uvedeny v Tab. 2. Karcinogenita antimonu nebyla potvrzena a hlavní nebezpečí pro lidský organismus představují podle WHO (2003) spíše organické látky Sb nebo inhalace SbH₃. Bylo zjištěno, že dávky Sb³⁺ měly vliv na zrak (nervy, sítnici), otrava byla provázena bolením hlavy, kašlem, anorexií, špatným spánkem a závratí (WHO 2003).

Tab. 2. Toxikologie Sb (U.S. EPA, <http://www.epa.gov/iriswebp/iris/subst/0006.htm>).

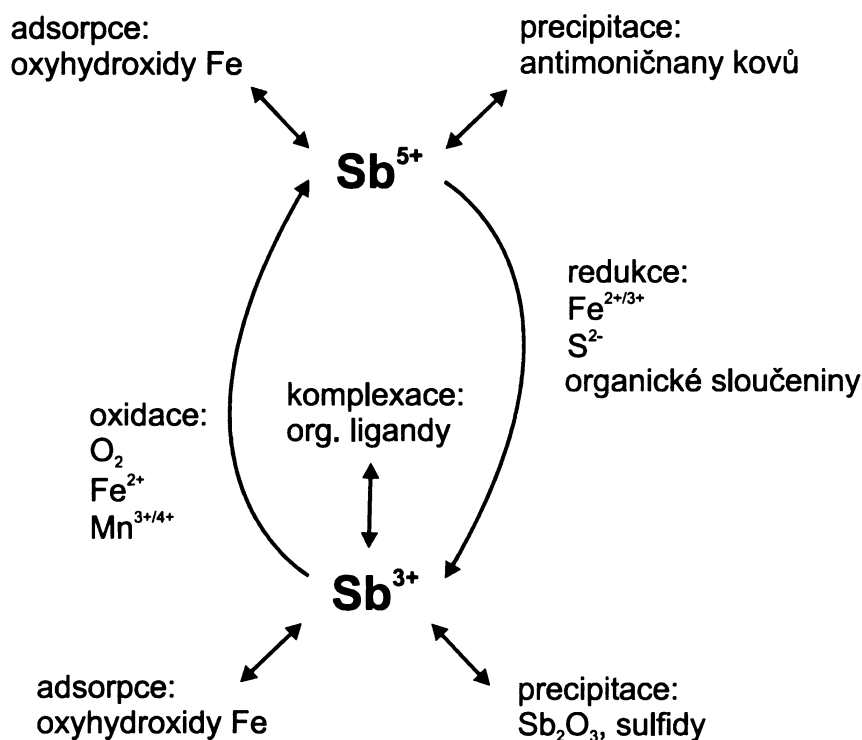
Chronická orální expozice	Kritický efekt
RfD = $4 \cdot 10^{-4}$ mg.kg ⁻¹ .den ⁻¹	krysa (orálně): zkrácený věk, snížená hladina krevní glukózy, proměnlivá hladina cholesterolu v krvi
LOAEL = 0,35 mg.kg ⁻¹ .den ⁻¹	

Vysvětlivky: RfD – (reference dose), referenční dávka. Expoziční limit stanovený organizací US EPA jako denní expozice vyjádřená obvykle v mikrogramech kontaminantu na den a jednotkovou tělesnou hmotnost. Jedná se o denní expozici (odhadnutou v rozpětí až jednoho řádu), která při celoživotní expozici pravděpodobně nezpůsobí poškození zdraví. LOAEL - (lowest observed adverse effect level), nejnižší hodnota, u které byl pozorován sledovaný negativní účinek

2.3. Výskyt a chování antimonu v přírodě

Podle klasické klasifikace Goldschmidta je antimon chalkofilní prvek a v přírodě se hlavně vyskytuje ve formě Sb₂S₃ jako minerál antimonit a Sb₂O₃ jako romboický valentinit a kubický senarmonit. Valentinit a senarmonit jsou sekundární nerosty, vzniklé oxidací antimonitu. Antimon je nacházen i jako příměs v rudách mědi, stříbra a olova. Je také obvyklou součástí ropy a uhlí (Filella et al. 2002a). V zemské kůře je obsaženo 0,2 mg.kg⁻¹ antimonu (Onishi a Sandell 1955).

Antimon se v životním prostředí nejčastěji vyskytuje ve dvou oxidačních stavech jako Sb⁵⁺ a Sb³⁺, kdy pětimocná forma je rozpustnější a při pH > 2,5 tvoří převážně komplex Sb(OH)₆⁻ (Johnson a Leuz 2004). Při nízkém pH se Sb⁵⁺ snadno sorbuje na povrch oxyhydroxydů Fe nebo se může vysrážet jako antimoničnany s kovy, nejčastěji se jedná o Ca, Pb, Cu a Fe antimoničnany. V redukčních podmínkách Sb³⁺ převažuje jako Sb(OH)₃ nebo v komplexech s organickými látkami. Může se vysrážet jako Sb₂O₃ či v asociaci se sulfidy. Trojmocný Sb má tendenci k sorpci na minerální povrchy a tvoří zřídka více než několik procent z celkového rozpuštěného Sb. Oxidace je klíčový faktor kontrolující mobilitu Sb. Rozpuštěný Sb³⁺ je pomalu oxidován kyslíkem, ale hlavními faktory ovlivňující oxidaci Sb³⁺ je přítomnost dalších oxidačních činidel, jako jsou Mn^{3+,4+} a Fe³⁺ oxidy či oxyhydroxidy (Johnson a Leuz 2004). Sekvenční extrakce ukazují, že v půdách je Sb silně vázán na oxyhydroxidy Fe a organickou hmotu (Johnson a Leuz 2004). Hlavní procesy, které ovlivňují chování antimonu v životním prostředí ukazuje Obr. 2.



Obr. 2. Geochemická reaktivita Sb (Johnson a Leuz 2004).

Z analytického hlediska lze určit speciaci Sb (Sb^{5+} a Sb^{3+}) v přírodních vzorcích pomocí HPLC. Amereih et al. (2005) doporučili používat pro loužení Sb z půd a následnou analýzu 100 mmol.l⁻¹ kyselinu citrónovou o pH 2,08 v ultrazvukové lázni po 45 min při pokojové teplotě. Oddělené specie pomocí HPLC jsou dále změřeny pomocí ICP-MS.

Oxidačním stavem Sb se také zabývali Miravet et al. (2007) a to ve vylučích ze sopečného prachu různých zrnitostí (<36 μm , 35 – 45 μm , 45 – 150 μm a 150 – 300 μm). Jako loučící látka byl použit citrát pufrovaný na pH 5, oddělení a následné stanovení bylo provedeno za pomoci HPLC-ICP-MS. V těchto vzorcích byl převládajícím oxidačním stavem Sb^{3+} a koncentrace Sb^{3+} v sopečném prachu byla v rozmezí 0,14 až 0,67 mg.kg⁻¹.

2.3.1 Antimon v rostlinách

Antimon v rostlinách rostoucích na kontaminovaných půdách studovali Baroni et al. (2000) a to na třech druzích: řebříček žlutý (*Achillea ageratum*), jitrocel kopinatý (*Plantago lanceolata*) a silenka nadmutá (*Silene vulgaris*). Tyto druhy mohou akumulovat Sb v případě, že obsahy v půdě jsou v rozmezí 100 – 800 mg.kg⁻¹. Antimon se hromadí ve vysokých koncentracích v případě řebříčku žlutého v listech (1367 mg.kg⁻¹), jitrocele kopinatého převážně v kořenech (1105 mg.kg⁻¹) a silenka nadmutá akumuluje antimon v pni (1164 mg.kg⁻¹). Tyto hodnoty jsou pro běžné rostliny toxické a to již od hodnot přesahujících 150 mg.kg⁻¹ v listech (Kabata-Pendias a Pendias 1984). Antimon totiž není běžný prvek přítomný v metabolismu rostlin a tím, že se v rostlinách akumuluje, tak konkuruje základním živinám, které pak nemohou rostliny využívat (Foy et al. 1978; Bowen 1979). Dosud však není biologický mechanismus přechodu antimonu do potravního řetězce a jeho chování v pedosféře dost dobře znám (Baroni et al. 2000). V cévnatých rostlinách je antimon obsažen rovnoměrně a to v rozsahu 0.2 - 50 mg.kg⁻¹ (Brooks 1972; Bowen 1979; Coughtrey et al. 1983). Vyšší obsahy v rozmezích běžně od 7 do 50 mg.kg⁻¹ je možno najít v mineralizovaných oblastech (Baroni et al. 2000). Vysoké koncentrace Sb od 110 do 900 mg.kg⁻¹ byly naměřeny v rostlinách rostoucích v okolí metalurgických závodů (Ragaini et al. 1977; Ainsworth et al. 1991; Baroni et al. 2000).

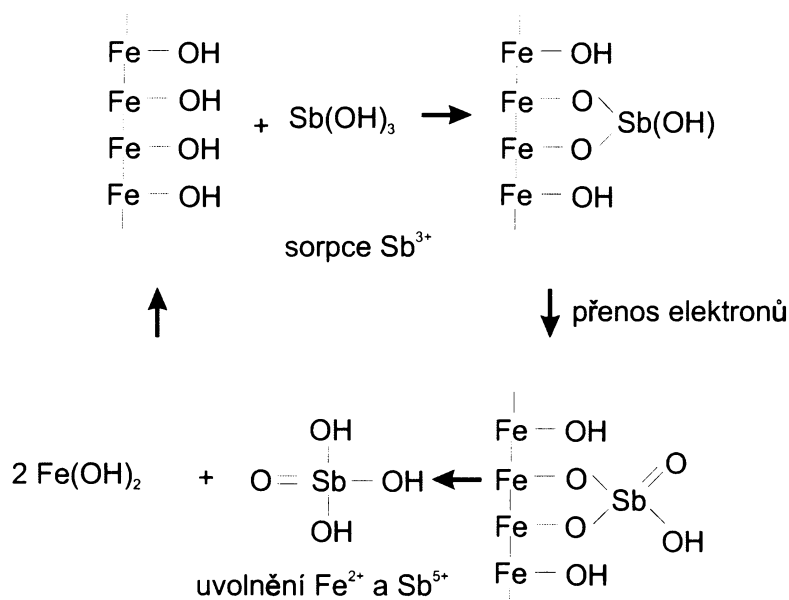
Samotná koncentrace Sb v půdě pravděpodobně nemá vliv na obsahy Sb v zemědělských plodinách (např.: kukuřice setá (*Zea mays*), cibule kuchyňská (*Allium cepa*), soja luštinatá (*Glycine max (L.) Merrill.*) a paprika roční (*Capsicum annuum*) na ní rostoucích. Důležité jsou i další půdní faktory jako obsah organických látek, kationtová výměnná kapacita či půdní textura (Jung et al. 2002).

Studiu Sb v půdách v blízkosti důlních a hutních aktivit ve Velké Británii se věnovali také Flynn et al. (2003). Zjistili, že obsahy antimonu v půdách dosahují až 700 mg.kg^{-1} . Nicméně tato úroveň znečištění nebyla biologicky dostupná pro rostliny a to ani při změně pH. Antimon se spíše vyluhoval do nižších půdních horizontů a mohl být zdrojem znečištění podzemní vody. Antimon je zde také nedostupný pro bakterie, které byly použity jako biosenzor kontaminace. Flynn et al. (2003) tak předpokládají, že spíše As a Cu představují v kontaminovaných půdách prvky rizikovější pro životní prostředí a lidské zdraví.

2.3.2 Antimon ve vodném prostředí

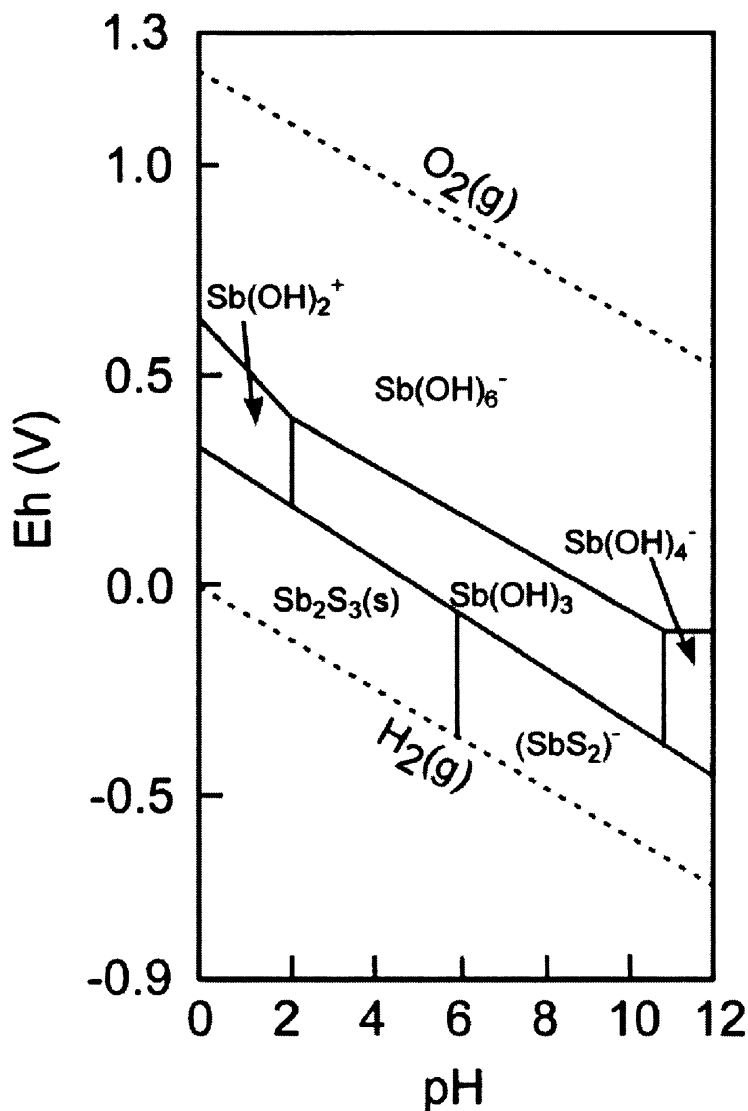
Oba ionty antimonu (Sb^{3+} a Sb^{5+}) jsou snadno hydrolyzovány ve vodném roztoku. Nejlépe prozkoumaným systémem zabývajícím se specií Sb v roztoku je antimon-síra, zejména z ložiskově-geologických důvodů za účelem pochopení hydrotermálních systémů (Filella et al. 2002b). Dle termodynamických výpočtů se antimon vyskytuje v oxidickém prostředí jako Sb^{5+} a v anoxickém prostředí ve formě Sb^{3+} (Filella et al. 2002a). Jedním z hlavních faktorů oxidace Sb^{3+} v roztoku při pH nižším než 8 je dvojmocné Fe; oxidace Sb pomocí Fe^{2+} má rychlejší průběh než oxidace pomocí O_2 či H_2O_2 . Tyto podmínky můžeme nalézt v prostředí jezerních sedimentů nebo vodou nasycených horninách, kde jsou redoxní reakce s Fe^{2+} a O_2 přítomny (Leuz a Johnson 2005).

Dalším oxidačním činidlem jsou oxyhydroxidy Mn a Fe (Belzile et al. 2001). Bylo pozorováno, že amorfní Fe a Mn oxyhydroxidy oxidují Sb^{3+} v rozmezí 5 - 6 dnů. Na Obr. 6. je zobrazena sorpce a oxidace Sb na povrchu oxyhydroxidů Fe.



Obr. 3. Schématický obrázek povrchové reakce, zobrazující sorpci Sb^{3+} , elektronový přenos a uvolnění Sb^{5+} a Fe^{2+} (Belzile et al. 2001).

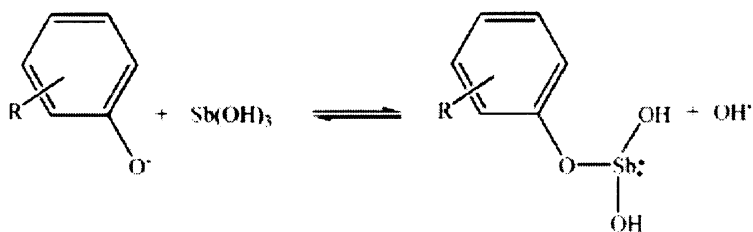
Chování antimonu ve vodním prostředí zobrazuje Eh-pH diagram v Sb-S-H₂O systému (Obr. 4.), který byl konstruován pro koncentrace 10⁻⁸ mol.l⁻¹ Sb a 10⁻³ mol.l⁻¹ S (Takayanagi a Cossa 1997 a Filella et al. 2002a).



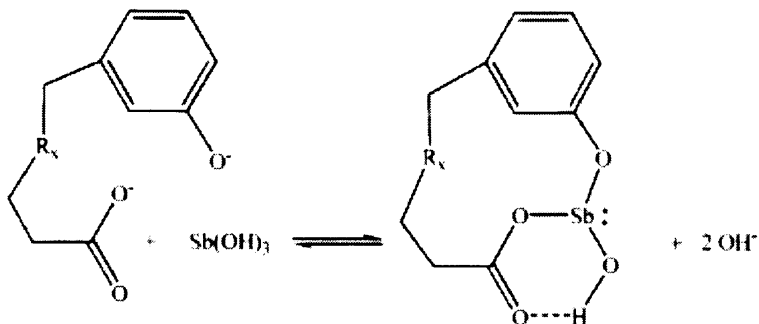
Obr. 4. Eh – pH diagram systému Sb-S-H₂O. Převzato z Takayanagi and Cossa (1997) a Filella et al. (2002a).

2.3.3 Vazba antimonu na huminové kyseliny

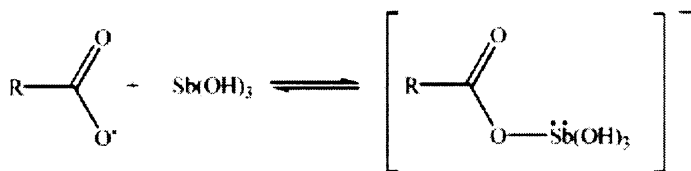
Vazbu antimonu na huminové kyseliny studovali Buschmann a Sigg (2004). Práce se zabývá vazbou Sb³⁺ na tři komerčně dostupné huminové kyseliny extrahované z půdy, uhlí a říční vody. Množství navázaného Sb³⁺ je závislé na pH. Maximální vazba Sb³⁺ na huminové kyseliny byla pozorována při pH ~ 6, kdy je přes 30% Sb³⁺ navázáno na huminové kyseliny. Při pH 6,1 je většina charakteristických karboxylových skupin huminových kyselin deprotonována. Buschmann a Sigg (2004) tak navrhují dvě možnosti, jak je možné vytvořit komplexy hydratované formy Sb³⁺ (Sb(OH)₃) s huminovými kyselinami či jejich karboxylovou částí: (i) ligandová výměna Sb a uvolnění jedné (Obr. 5a) nebo dvou (Obr. 5b) OH⁻ skupin a (ii) vytvoření záporně nabitého komplexu (Obr. 5c). Navíc cheláty, vodíkové můstky či kationty kovů mohou stabilizovat Sb³⁺ navázané na huminové kyseliny.



a)



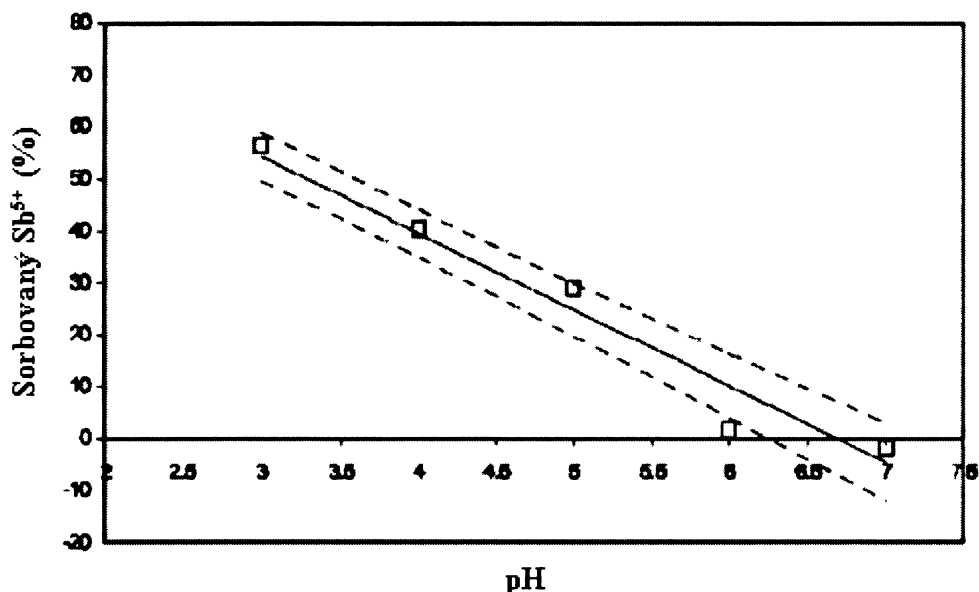
b)



c)

Obr. 5. Vazba Sb na funkční skupiny humionových kyselin. Převzato z Buschmann a Sigg (2004).

Sorpce Sb^{5+} na huminové kyseliny zásadně ovlivňuje pH. Podíl adsorbovaného Sb^{5+} klesá téměř lineárně s rostoucím pH, při hodnotách pH 6 – 6,5, se sorpce stává zápornou (Obr. 6.) (Tighe et al. 2005). Sorpce Sb^{5+} na huminové kyseliny lze obecně popsat Freundlichovou izotermou. Tighe et al. (2005) zjistili, že tento sorpční proces probíhá podobně pro roztoky s koncentrací Sb od $0,02825 \text{ mg.l}^{-1}$ do $11,3 \text{ mg.l}^{-1}$.



Obr. 6. Sorpce Sb⁵⁺ na huminové kyseliny v závislosti na pH. Koncentrace Sb 0,113 mg.l⁻¹. Prázdné čtverce = změřené hodnoty, plná čára = závislost, přerušované čáry = 95% interval spolehlivosti (Tighe et al. 2005).

2.3.4 Vazba Sb na oxyhydroxidy Fe

Mobilita antimonu je značně ovlivněna přítomností či nepřítomností Fe oxyhydroxidů (např. Johnson a Leuz 2004; Wilson et al. 2004, Ashley et al. 2003).

Leuz et al. (2006) sledovali, zda goethit (Fe³⁺O(OH), rombický sekundární minerál Fe) imobilizuje adsorbované Sb³⁺ nebo zda trojmocné Sb adsorbované na goethit je oxidováno a pak uvolněno. Sorpce Sb³⁺ i Sb⁵⁺ byla studována v 0,01 a 0,1 M KClO₄ při změně pH roztoku a koncentraci Sb. Bylo zjištěno, že obě mocenství Sb vytváří komplexy na povrchu goethitu. Redukované Sb je silně sorbováno na goethit v širokém rozsahu pH (3 - 12), oproti tomu maximum sorpce oxidované formy Sb je při pH < 7. Během 7 dnů je Sb³⁺, adsorbované na goethit, částečně oxidované při hodnotách pH 3, 5,9 i 9,7.

Sorpce Sb⁵⁺ na amorfní Fe(OH)₃ se zabývali Tighe et al. (2005). Bylo zjištěno, že maximum sorpce Sb⁵⁺ na Fe(OH)₃ se vyskytuje při hodnotách pH okolo 3,5. Se zvyšováním pH a koncentrací Sb⁵⁺ v roztoku hodnota množství adsorbovaného Sb⁵⁺ klesá. Účinnost sorpce Sb⁵⁺ je stále vysoká i přes změnu pH (více než 95% z celkového Sb⁵⁺ bude stále adsorbováno při hodnotě pH 5,5), ale i toto snížení je dosti značné a překračuje podle Tighe et al. (2005) hodnoty pro zdravotně nezávadnou pitnou vodu. Při koncentraci Sb⁵⁺ v roztoku 11,3 mg.l⁻¹ množství desorbovaného Sb⁵⁺ odpovídá 0,57 mg.l⁻¹.

Belzile et al. (2001) se zabývali oxidací Sb³⁺ amorfními Fe a Mn oxyhydroxidy. Na obrázku 3 je zobrazena adsorpce a oxidace Sb na Fe. Podobné schéma lze využít i pro sorpci a oxidaci Sb oxidy Mn, rozdíl je pouze v mocenství Mn, kdy je Mn oproti trojmocnému železu dvojmocné.

2.3.5 Mobilita Sb v půdách a povrchových, silně kontaminovaných prostředích

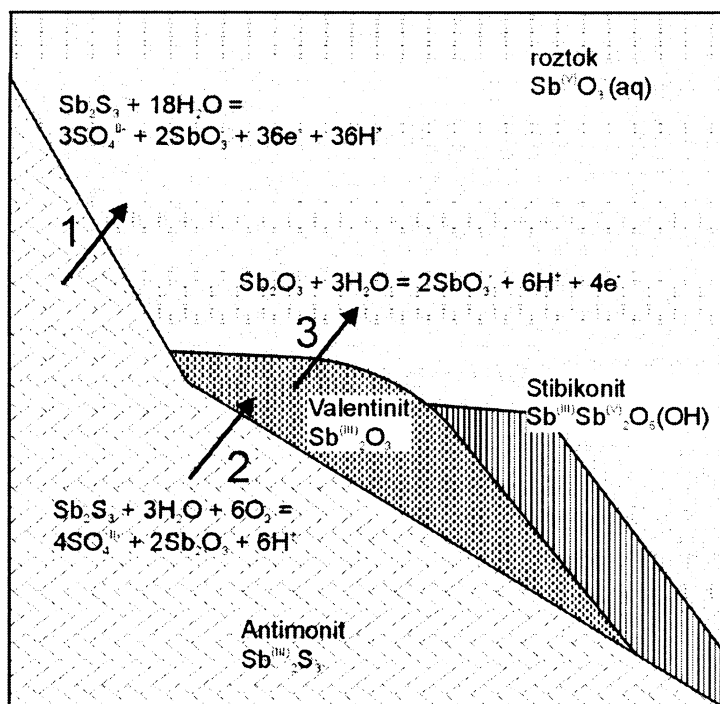
Antimon se běžně vyskytuje v sedimentech a půdách v řádu jednotek mg.kg⁻¹, vyšší koncentrace se objevují v blízkosti antropogenních zdrojů znečištění, zejména hutí (Filella et al. 2002a).

Vlivu sulfidů Sb a sulfidů dalších toxických prvků, jako jsou Co, Ni a As, v prostředí malých hald po těžbě rud v Sardinii (Itálie) se věnovali Trois et al. (2007). Úkolem jejich studie bylo simulovat v laboratorním prostředí chování odpadu a navrhnout technologické mechanismy jak zabránit tvorbě kyselých toxických vod. Loužící kolona byla opakovaně zalévána destilovanou vodou, alkalickým i

kyselým roztokem. Počáteční hodnoty koncentrací Sb ve výluhu byly v rozsahu 0,03 – 0,002 mg.l⁻¹, vzorky odpadu vykazovaly obsahy Sb v rozmezí 9 – 543 mg.l⁻¹ a pH 2,5 – 3,5. V průběhu perkolace (způsob loužení, založený na cirkulaci loužidla) se koncentrace studovaných prvků v roztoku snižovaly v čase. Z této skutečnosti Trois et al. (2007) vyvozují, že dlouhotrvající dešťové srážky mohou odstranit znečištění. Situace na studované lokalitě je taková, že dešťové srážky nejsou příliš časté a dostatečné k takovému mechanismu imobilizace iontů zkoumaných prvků. Uvolnění kontaminantů na lokalitě je proto vysvětleno aktivitou mikroorganismů obsažených v hornině, což potvrdily také mikrobiální testy. Z tohoto důvodu autoři navrhují, že je potřeba vzít při efektivní rekultivaci haldoviny v úvahu vzájemné ovlivňování klimatických a environmentálních faktorů studované oblasti s mikrobiologickými aktivitami.

Mobilitu Sb a As studovali Wilson et al. (2004) na lokalitě na Novém Zélandu, kde se vyskytuje antimon ve struskách z metalurgie Sb. Lokalita byla přes sto let opuštěná a docházelo zde k masivní oxidaci uloženého odpadu. Z použitých loužicích experimentů v aerobním a anaerobním prostředí Wilson et al. (2004) předpokládají, že Sb ze strusek bude mobilizován a v roztoku bude velmi rychle odnesen říčním systémem do moře. Terénním výzkumem však bylo zjištěno, že většina Sb zůstává v bezprostředním okolí kontaminace (jednotky cm). Antimon pocházející z oxidace antimonitu (Sb₂S₃) je fixován na oxyhydroxidy železa, které se nacházely v bezprostředním okolí silikátových zrn odpadu. Za sto let od uložení odpadu nedošlo k závažnějšímu odnosu Sb, ale pouze k jeho přerozdělení v rámci lokality. Antimon je pravděpodobně adsorbován jako oxyaniont při nízkém pH podobně jako As (Filella et al. 2002a; Roddick-Lanzilotta et al. 2002; Smedley a Kinniburgh, 2002). Imobilitu Sb prokázali i vzorky vody z místního toku, v kterých nebylo pozorováno zvýšené množství Sb. K rozdílnému závěru oproti studii Wilson et al. (2004) došli Ashley et al. (2003), kteří zkoumali rozpouštění antimonitu (Sb₂S₃) a oxidů antimonu (Sb₂O₃, valentinitu a senarmontitu) v Novém Jižním Walesu ve východní Austrálii. Antimon se zde nachází zejména jako minerálu antimonit, jenž doprovází Au zrudnění. Bylo zjištěno, že Sb je v místě oxidace vysoce mobilní. Lokalita je ale značně netypická v důsledku nízkých koncentrací Fe a nepřítomnosti oxyhydroxidů Fe. Z tohoto důvodu je možná vysoká lokální mobilita Sb (Ashley et al. 2003).

Oxidaci, rozpouštění antimonu a přechod Sb do roztoku ukazuje Obr. 7., kdy v oxidickém prostředí povrchové vody s neutrálním pH rozpouštění antimonitu může probíhat dvěma způsoby. Oxidací a přímým rozpouštěním, které má za následek vznik Sb⁽⁵⁺⁾O₃⁻ (Obr. 7. reakce 1) nebo tvorbou přechodných oxidů Sb³⁺ nahrazením či inkongruentním rozpouštěním. Vzniklé oxidy se mohou částečně rozpouštět a oxidovat na Sb⁽⁵⁺⁾O₃⁻ (Obr. 7., reakce 2 a 3). Přechodné oxidy Sb mohou být přítomny jako velmi tenké vrstvy na minerálních zrnech, což bylo na studované australské lokalitě pozorováno (Ashley et al. 2003).



Obr. 7. Vztahy mezi antimonitem a jeho oxidačními produkty (Ashley et al. 2003).

Rozpouštěním a mobilitou Sb v půdách střelnic ve Švýcarsku se zabývali Johnson et al. (2005). Antimon pocházel ze zvětrávání kulek, které měly obsah Sb v rozmezí 2 – 5 %. Mimo Sb byla zjištěna přítomnost další rizikových prvků (Ni, Cu, Bi, Tl, Hg). Obsahy Sb v půdě byly od 0,5 do 13,8 g.kg⁻¹. Zajímavé výsledky ukazují oxalátové extrakce, kdy bylo absorbováno okolo 50 % Sb na Fe oxyhydroxidy (převážně Sb⁵⁺, z půdní frakce < 0,5 mm) a možná i na další minerály, které jsou rozpustné při pH 2, např. kalcit. Rozpustnost Sb⁵⁺ u půd s vysokou koncentrací Sb je určováno nejspíše srážením minerálu Ca[Sb(OH)₆]₂ (Johnson et al. 2005).

Jednoduché extrakční techniky použité pro loužení Sb z kontaminovaných půd a sedimentů porovnávali Ettler et al. (2007). Byly srovnávány tyto extrakční činidla: deionizovaná voda, 0,01 M CaCl₂, 1 M NH₄NO₃, 0,005 M kyselina diethylenetriaminpentaoctová (DTPA) s 0,1 M Na₂HPO₄. Účinnost jednotlivých extrakčních technik byla nízká. Nejvyšší výtěžnost Sb byla pozorována pro 0,1 M Na₂HPO₄ (9% z celkového Sb), ostatní činidla měla podobnou účinnost pod 2% celkového Sb. Na stanovení výměnného a specificky adsorbovaného Sb autoři doporučují použít kombinaci deionizované vody a 0,1 M Na₂HPO₄.

3. METODIKA PRÁCE

3.1 Popis lokality

Lokalita odběru půdních vzorků byla vybrána podle předchozích prací v místě, kde např. Ettlér et al. (2007) či Nechutný (2005) zjistili vysoké koncentrace Sb. Místo odběru bylo vybráno i z důvodu vhodných meteorologických poměrů, jelikož převládající směr větru v oblasti je severozápadní (Jaňour 2000), což je směr od zdroje znečištění k místu odběru vzorků. Hlavní složkou lesa byl smrk ztepilý (*Picea abies*). Zemědělská půda byla osázena kukuřicí setou (*Zea mays*), v době vzorkování byla již plodina sklizena až na poválené stvoly.

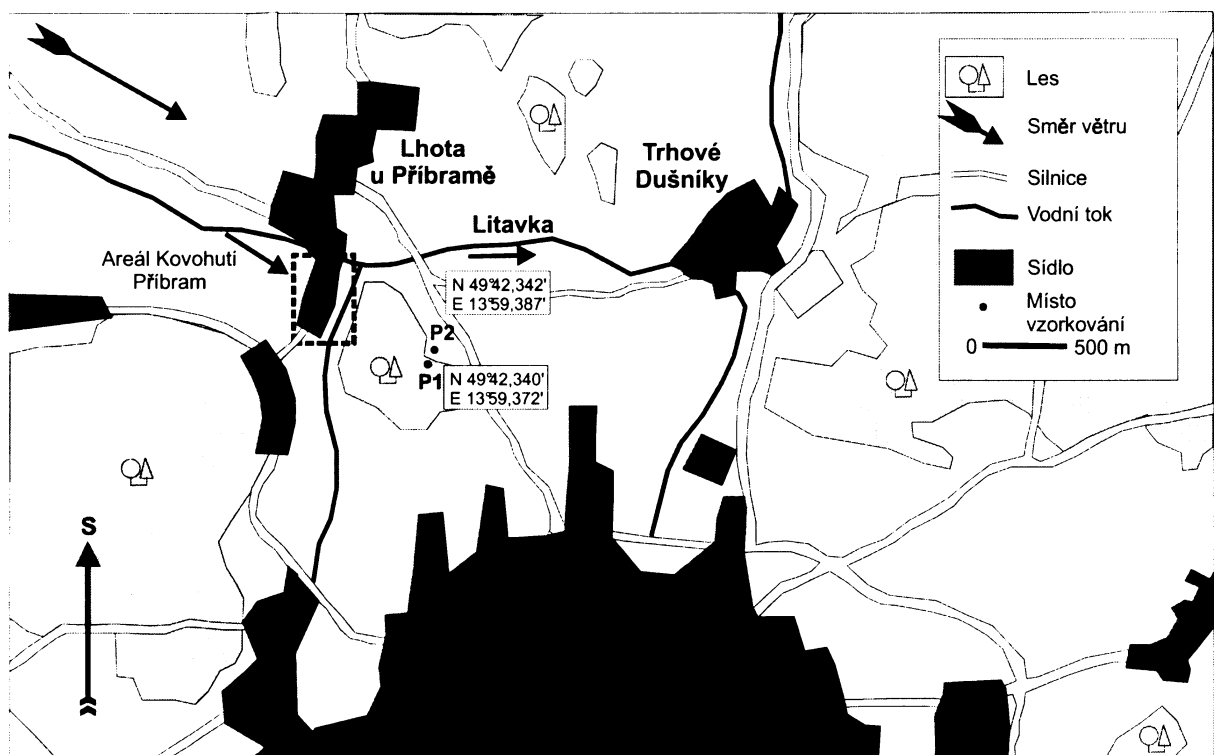
3.1.1 Geologická charakteristika lokality

Podloží půdních profilů je tvořeno svrchnoproterozoickou kralupsko-zbraslavskou skupinou, které je některými autory nazýváno také 2. břidličné pásmo (Bambas 1990). Toto souvrství je tvořeno vulkanicko-sedimentárními horninami, se střídáním bazaltů nebo keratofyrmích hornin a sedimentárních hornin (zejména drob) (Ledvinková, 1985, Geologická mapa, list 22-21 Příbram).

3.2 Odběr půdních vzorků

Půdní vzorky byly odebrány v lesní a zemědělsky využívané půdě na podzim roku 2005 cca 1 km po větru od zdroje kontaminace (komín hutních závodů). Místo odběru a zdroj znečištění je zobrazeno na Obr. 8.

Lopatou byla vykopána půdní sonda o rozměrech 1 x 1 m celým profilem až k podložní hornině. Místo odběru bylo zaměřeno pomocí GPS. Mocnosti jednotlivých půdních horizontů byly změřeny metrem a celý půdní profil byl vyfotografován. Po určení jednotlivých půdních horizontů následoval odběr vzorků půdy z daného horizontu do vzorkovacího polyethylenového sáčku. V obou případech (lesní i zemědělská půda) byl odebrán celý profil a vzorky masivní podložní horniny pro stanovení pozadřových hodnot. V případě lesního profilu bylo vzorkováno jehličí i větvičky smrku ztepilého. Na polní lokalitě byly také odebrány vzorky kukuřice seté, jednalo se o celý stvol i s kořínky a klasy. Popis a fotografická dokumentace obou profilů je uvedena podrobně v příloze I.



Obr. 8. Schematický plánek studované oblasti v okolí metalurgického závodu Kovohutě Příbram, a.s. s vyznačenými místy odběru půdních profilů.

3.2.1 Pedologická charakteristika vzorkovaných půd

Typy vzorkovaných půd a jejich půdotvorné substráty byly stanoveny za pomoci půdní mapy (Němeček, 1968).

Profil P1 lesní půda kategorie HP – hnědá půda vyvinutá na proterozoických břidlicích

(N 49°42,340' E 13°59,372')

Profil P2 zemědělská půda kategorie HP – hnědá půda vyvinutá na proterozoických břidlicích

(N 49°42,342' E 13°59,387')

3.3 Příprava vzorků

Vzorky půd byly po odebrání sušeny při pokojové teplotě a poté síťovány na < 2 mm. Přesítované vzorky byly následně kvartovány a alikvotní část byla namleta v achátové misce mlýnem (Fritsch Pulverisette) na analytickou jemnost. Horninové vzorky byly nejprve omyty od znečištění a po usušení byly předdrceny kladivem. Na analytickou jemnost byly umlety v planetárním mlýnu (Retsch) s přísádkem ethanolu. Biomasa byla také usušena a umleta v achátové misce na analytickou jemnost.

3.4 Stanovení pH půdních vzorků

pH bylo změřeno pomocí pH-metru pH 540 GLP (WTW, SRN) tak, že do 100 ml polyetylenové lahvičky bylo odměřeno 5 nebo 10 ml vzorku přesítovaného na frakci pod 2 mm. K tomuto množství bylo přidáno 25, respektive 50 ml destilované vody. Takto upravená půdní suspenze byla třepána 2 hodiny na třepáče. V roztoku byly poté změřeny hodnoty pH.

3.5 Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC)

Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla stanovena metodikou popsanou v ICP Forest (2006). Na změření hodnot CEC bylo naváženo $2,5 \pm 0,005$ g přesítovaného vzorku. K naváženému vzorku bylo přidáno 30 ml 0,1 M BaCl_2 do PE lahvičky a vzorek byl třepán 1 hod. Po centrifugaci byla kapalná fáze převedena do 100 ml odměrné baňky. Stejný postup byl zopakován ještě dvakrát, kapalina byla shromažďována v 100 ml odměrné baňce. Po skončení vymývacích kroků byl objem odměrné baňky doplněn po rysku roztokem BaCl_2 . V 50 ml bylo změřeno pH (pH metr pH 540 GLP, WTW, SRN) a byla provedena titrace pomocí 0,05 M NaOH a 0,05 M HCl do hodnoty pH 8,2. Ve druhé alikvotní části vzorku (50 ml) byly stanoveny koncentrace K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} a Al^{3+} absorpčním plamenným spektrometrem Varian SpectrAA 280 FS za standardních analytických podmínek, operátor RNDr. Ondřej Šebek (Laboratoře geologických ústavů PřF UK). Z naměřených údajů byla následně spočítána CEC v jednotkách $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$.

3.6 Stanovení oxalátově výměnných kationtů

Při stanovení oxalátově výměnných kationtů (Mn, Al, Fe) bylo postupováno podle metodiky uvedené v práci McCarty et al. (1998). Do PE lahvičky bylo k navážce vzorku $0,1 \pm 0,005$ g přidáno 40 ml 0,2 M šřavelanu amonného pufrovaného na pH = 3. Lahvičky byly uzavřeny a dvě hodiny třepány ve tmě. Měření oxalátově výměnných kovů ve výluhu bylo provedeno absorpčním plamenným spektrometrem Varian SpectrAA 280 FS za standardních analytických podmínek, operátor RNDr. Ondřej Šebek (Laboratoře geologických ústavů PřF UK).

3.7 Celkový rozklad půdních, horninových vzorků a biologických vzorků

Do platinových misek bylo naváženo $0,2000 \pm 0,0005$ g vzorku umletého na analytickou jemnost. Platinové misky byly umístěny do muflové pece a žíhány po dobu 12 h a při teplotě 450 °C (byl použit program s pomalým nárůstem teploty, 50 °C za hodinu).

Do zchladlých misek bylo přidáno 0,5 ml HClO_4 a 1,1 ml HF. Misky byly umístěny na plotnu a zahřívány při teplotě 175 °C až do doby, kdy se veškerá přidaná tekutina odkouřila. Následně bylo přidáno 0,5 ml HClO_4 a 5 ml HF a vzorek byl odkouřen do vývinu bílých dýmů.

Odkouřený vzorek byl převeden pomocí 2% HNO_3 do 100 ml odměrné baňky a doplněn 2% HNO_3 po rysku. V mineralizátech byl stanoven obsah Sb, As, Sn, Bi pomocí ICP-MS za standardních analytických podmínek (VG Elemental PQ3, operátor Doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc. ÚGMNZ, PřF UK). Kontrola správnosti rozkladu a měření byla provedena pomocí standardního referenčního materiálu SRM NIST 2710 a 2711 (Montana Soil) (Tab. 3.).

Tab. 3. Tabulka certifikovaných a naměřených hodnot (NIST 2003a; NIST 2003b).

Referenční materiál (SRM)	Prvek	Certifikovaná hodnota [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]		Naměřená hodnota [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]		Odchylka od SRM [%]
		Průměr	Směr. odchylka	Průměr	Směr. odchylka	
NIST 2710	As	626	38	604	6,1	3,61
NIST 2710	Sb	38,4	3	34,7	0,3	10,7
NIST 2711	As	105	8	101	0,3	3,55
NIST 2711	Sb	19,4	1,8	18,7	0,04	3,52

3.8 Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a síry

Stanovení celkových koncentrací minerálního uhlíku (TIC) a organického uhlíku (TOC) a síry bylo provedeno na pevných vzorcích namletých na analytickou jemnost pomocí elementárního analyzátoru ELTRA METALYT CS1000S (Neuss, SRN) ve zkušební laboratoři České geologické služby v Brně (analyzovali Ivana Řehořková a RNDr. Josef Bezděk, CSc.).

Ke stanovení TOC a celkové síry byla použita spalovací (zahřívací) metoda, půdní vzorek byl vystaven teplotě 1250°C v prostředí silně prokysličeném. Vznikající oxidy (CO_2 a SO_2) byly posléze naměřeny infračervenými detektory. Hodnota organického uhlíku byla spočtena z rozdílu celkového (TC) a minerálního uhlíku (TIC), jenž je stanoven po rozkladu vzorku kyselinou fosforečnou. Analýza minerálního karbonátově vázaného uhlíku i analýza TC pro analýzu uhlikatých látek v pevných vzorcích je selektivní a specifická. Mez detekce je pro minerální a organický uhlík 0,05 % (m/m), pro síru činí 0,02 % (m/m). Nejistota měření vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou opakovatelnosti se u všech stanovovaných ukazatelů pohybuje okolo 5 %. Vzorek k analýze byl navažován v doporučeném množství do 300 mg. Hodnoty celkového či minerálního uhlíku a síry byly vypočteny pomocí programu zabudovaném v analyzátoru.

3.9 Sekvenční extrakční analýza (SEA)

Metodika sekvenční extrakční analýzy (SEA) použitá v této studii je modifikovaným postupem podle Wenzela et al. (2001) (Tab. 4.), původně vypracovaným pro stanovení frakcionace As. Použití této SEA bylo zvoleno proto, že Sb se v prostředí pravděpodobně chová jako oxyaniont podobný oxyaniontu As (Filella et al., 2002a; Roddick-Lanzilotta et al., 2002; Smedley a Kinniburgh, 2002). Pro porovnání správnosti a bezchybnosti extrakce byly při každém kroku změřeny koncentrace As i s Sb.

Bylo naváženo $1,000 \pm 0,005$ g půdního vzorku do 100 ml PE lahviček (P-Lab, a.s.) následující postup je uveden v Tab. 4. Po každém kroku SEA byly lahvičky se vzorky centrifugovány při 1600 otáčkách. min^{-1} po dobu 5 min. Po centrifugaci následovala filtrace roztoku přes membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm (Millipore[®]) za pomoci vakuového filtračního zařízení Sartorius. SEA postoupily veškeré půdní vzorky ve třech replikách a ke každému půdnímu vzorku byl přidán kontrolní slepý vzorek.

Tab. 4. Sekvenční extrakční analýza pro As a Sb (modifikováno podle Wenzela et al. 2001)

Krok (frakce)	Extrakční roztok	Podmínky extrakce	Poměr vzorek:roztok	Proplach	Frakce
1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0,05 M)	4 h třepat, 20 °C	1:25		Snadno dostupný As (Sb)
2	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (0,05 M)	16 h třepat, 20 °C	1:25		Specificky adsorbovaný As (Sb)
3	NH ₄ -oxalát (0,2 M); pH 3,25	4 h třepat za temna, 20 °C	1:25	NH ₄ -oxalát (0,2 M); pH 3,25, poměr 1:12,5; 10 min. třepat za temna, 20 °C	As (Sb) vázaný na amorfni a špatně krystalické oxyhydroxidy Fe a Al
4	NH ₄ -oxalát (0,2 M); + kyselina citrónová (0,1 M) pH 3,25	30 min. ve vodní lázni při teplotě 96 ± 3 °C za světla ^a	1:25	NH ₄ -oxalát (0,2 M); pH 3,25 poměr 1:12,5; 10 min. třepat za temna, 20 °C	Vazba As (Sb) na krystalické oxyhydroxidy Fe a Al
5 ^b	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Mikrovlnný rozklad	1:50 (po rozkladu)		Residuální frakce

^a zahřívání bylo za temna,

^b pevný podíl po kroku 4 byl převeden pomocí deionizované vody do teflonového kelímku (Saville[®]) a tekutina byla odpařena. Po přidávku 10 ml HNO₃ a 1 ml H₂O₂ byly vzorky uzavřeny přes noc (12 h) na plně při teplotě 100 °C. Roztok byl následně odpařen a pomocí 2% HNO₃ převeden do 50 ml odměrné baňky a doplněn 2% HNO₃ po rysku.

Ve všech vzorcích výluhů po jednotlivých krocích byly navíc změřeny obsahy Fe, Mn, Al, Ca pomocí FAAS SpectrAA 280 FS za standardních podmínek za asistence operátora RNDr. Ondřeje Šebka (Laboratoře geologických ústavů PřF UK). Byly připraveny kalibrační standardy s pomocí těchto prvků v chemikáliích použitých pro SEA (krok 1 – 4, tabulka 2). V případě měření Ca v krocích 3 a 4 SEA byly použity standardy pro stanovení Ca v kyselinách. Vápník tvořil pravděpodobně s NH_4 -oxalátem nerozpustné sloučeniny, které se však mohly vysrážet při přípravě standardů. Pro stanovení Mn v krocích 2 a 3 SEA byly také použity standardy pro stanovení Mn v kyselinách.

Obsahy Sb, As, Sn a Bi byly stanoveny pomocí ICP-MS (VG Elemental PQ3, operátor Doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc. ÚGMNZ PřF UK). Pro kontrolu správnosti analýzy byly použity standardní referenční materiály SRM NIST 1640 a 1643d (Tab. 5.).

Tab. 5. Tabulka naměřených a certifikovaných hodnot (NIST 1999; NIST 2006).

Referenční materiál (SRM)	Prvek	Certifikovaná hodnota [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]		Naměřená hodnota [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]		Odchylka od SRM [%]
		Průměr	Směr. odchylka	Průměr	Směr. odchylka	
NIST 1640	As	26,67	0,41	28,58	0,22	6,69
NIST 1640	Sb	13,79	0,42	13,52	0,09	1,97
NIST 1643d	As	56,02	0,73	57,03	0,56	1,77
NIST 1643d	Sb	54,1	1,1	54,8	0,2	1,25

3.10 Statistické vyhodnocení

Datové soubory získané z celkových rozkladů, měření fyzikálně-chemických parametrů SEA půd byly zpracovány pomocí programu NCSS (NCSS 2007). Zjišťovány byly hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu (r), hladiny významnosti (p) daného r a koeficientu determinace (r^2 nebo R^2). Pro další práci s daty byl použit program MS Excel 2003. Ke statistice byla využita data z vlastního měření a hodnot z diplomové práce A. Vaňka (2003), některé veličiny byly nezávisle doměřeny v roce 2006 (Vojtěch Ettler).

U měření, ve kterých byly výsledky pod mezí detekce, byly použity ke statistickému zpracování meze detekce daných veličin. Jednalo se zejména o koncentrace anorganického C (TIC) a celkové S (S_{tot}).

4. VÝSLEDKY

4.1 Celkové koncentrace Sb a As

Hodnoty Sb a As z celkových rozkladů jsou uvedeny v Tab. 6.

4.1.1 Profil lesní půdou (P1)

Vývoj koncentrace Sb a As s hloubkou zobrazuje Obr. 9a a 9b u profilu lesní půdou. Nejvyšší hodnoty koncentrace Sb a As vykazuje horizont P1B (10-13 cm) (1720 mg.kg^{-1} pro Sb a 467 mg.kg^{-1} pro As), tyto obsahy jsou nejvyšší ze všech studovaných horizontů obou půdních profilů. Je zřetelný nárůst kontaminace z povrchového horizontu - opadu (P1A0 0-2 cm) do nižších horizontů. Pod horizontem P1B lze zaznamenat výrazný pokles v koncentraci obou prvků až na hodnoty 41 mg.kg^{-1} a $55,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Hodnoty jsou i přes rozdílný vývoj koncentrací dosti podobné. Zajímavé je nabožení horizontu P1C (13-28 cm) o As v porovnání s Sb. Množství zjištěného As (216 mg.kg^{-1}) v tomto horizontu je poloviční oproti výše položenému, nejvíce kontaminovanému horizontu P1B. Hodnoty Sb výrazně poklesly až na necelou desetinu maximální koncentrace ($133,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ Sb). V porovnání s půdními horizonty vykazují podložní horniny nízké hodnoty koncentrací Sb a As ($6,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $6,25 \text{ mg.kg}^{-1}$); z těchto výsledků lze usuzovat, že kontaminace půdy je antropogenního původu a nejedná se o přirozené hodnoty, které by mohly vzniknout při pedogenezi. Zajímavé hodnoty vykazovala i pletiva smrku získaná z opadu. Hodnota pro As je podobná 13 mg.kg^{-1} pro jehličí, respektive $13,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ pro větvičky smrku. Koncentrace Sb byla stanovena různě pro jehličí (91 mg.kg^{-1}) a pro větvičky (163 mg.kg^{-1}). Uvedený rozdíl může být zřejmě způsoben akumulací Sb v průběhu růstu smrku.

4.1.2 Profil zemědělskou půdou (P2)

V porovnání s lesním půdním profilem je profil zemědělskou půdou více jednotvárný, s výrazně nižšími koncentracemi Sb i ve svrchních horizontech (104 do 110 mg.kg^{-1}) (Obr. 10a a 10b). Minerální horizont P2C (15-x cm) vykazuje hodnoty Sb ještě nižší $22,8 \text{ mg.kg}^{-1}$. Koncentrace As jsou podobné, v rozsahu $158,84 - 172,64 \text{ mg.kg}^{-1}$ ve svrchních horizontech, horizont C opět vykazuje nižší koncentraci As ($26,7 \text{ mg.kg}^{-1}$). Koncentrace As i Sb v podložních horninách představuje téměř desetkrát nižší koncentrace než nejméně kontaminovaný minerální horizont P2C ($2,90 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $2,52 \text{ mg.kg}^{-1}$). Vzorkovaná pletiva kukuřice vykazovala v nadzemní části relativně nízké koncentrace Sb i As ($4,84 \text{ mg.kg}^{-1}$ Sb a $1,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ As), kořenová pletiva měla zvýšený obsah Sb i As ($55,04 \text{ mg.kg}^{-1}$, $31,01 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Rozdíl v koncentracích mezi lesním profilem a profilem zemědělskou půdou může být způsoben zejména intercepcí imisí v lesním ekosystému a zemědělským využitím zemědělské půdy (orba, odnos biomasy,...).

4.2 Ostatní parametry půd

V Tab. 6. jsou uvedeny další charakteristiky vzorkovaných půd.

4.2.1 pH

pH je téměř konstantní celým profilem lesní půdy (Obr. 9c). Hodnoty jsou blízké 4, zvýšení je pouze v horizontu P1B a to na pH = 4,8. V případě profilu zemědělské půdy jsou výkyvy pH větší (5,1 až 5,8), ale platí, že pH není zásadně rozdílné napříč horizonty (Obr. 10c).

4.2.2 Celkový organický uhlík (TOC)

Množství celkového organického uhlíku (TOC) je důležitým parametrem pro další studii vazby a frakcionace Sb a As při použití SEA. O možnosti a důležitosti vazby Sb na organickou hmotu se zmiňují např. Johnson a Leuz (2004) a Tighe et al. (2005).

Nejvyšší podíl TOC má lesní profil, kde je nejvyšší změřená hodnota TOC v horizontu P1A1 dosahovala 48,3%. S poklesem hloubky klesá i obsah TOC. Nejnižší obsah TOC byl zaznamenán v minerálním horizontu P1Cs (1,57%) (Obr. 9d).

Naopak relativně nízké hodnoty TOC jsou přítomny v zemědělské půdě; je zde patrný pokles TOC směrem od povrchového k minerálnímu horizontu (3,38% - 0,71%) (Obr. 10d).

4.2.3 Anorganický uhlík (TIC)

V půdách byl také stanovován anorganický uhlík (TIC), který by měl převážně reprezentovat karbonátovou složku půdy. Hodnoty TIC však byly zjištěny pod mezí detekce analytické metody <0,05%, což platí pro oba sledované profily.

4.2.4 Celková síra

Hodnoty koncentrací síry jsou obecně nízké v rozmezí od 0,02 do 0,51 %. Horizonty P1A0, P1A1 a P1B lesního půdního profilu vykazují vyšší hodnoty S (0,22%, 0,32%, 0,51%). Minerální horizonty lesní půdy obsahují koncentrace S okolo meze detekce (0,03 % pro P1C a 0,02 % pro P1Cs). V polní půdě je koncentrace S konstantní s hloubkou (0,04%), pouze u minerálního C horizontu koncentrace S je pod detekčním limitem analytické metody (Tab. 6.).

4.2.5 Oxalátově výměnné Fe, Mn a Al

Jedním z hlavních sorpčních mechanismů je vazba Sb i As na oxyhydroxidy Fe a Mn (např. Belzile et al. 2001; Ashley et al. 2003; Johnson a Leuz 2004; Wilson et al. 2004). V kapitole 2.3.4 je z části popsána vazba Sb na oxyhydroxidy Fe. Stanovení oxalátově výměnného Fe, Mn a Al představuje analýzu přítomnosti amorfních a málo krystalických oxyhydroxidů Fe, Mn a Al (např. Wenzel et al. 2001).

Pro lesní půdní profil jsou zobrazeny koncentrace oxalátově výměnného Fe, Mn a Al na Obr. 9e. Maximální hodnota oxalátově výměnného Fe v horizontu B lesní půdy (P1B) je blízká 10 g.kg⁻¹. Kromě horizontu B jsou obsahy oxalátově výměnného Fe v celém lesním půdním profilu nižší a to v hodnotách od 2,7 do 6,0 g.kg⁻¹. Hodnoty zbylých dvou oxalátově výměnných kationtů v lesním profilu jsou oproti Fe s podobným průběhem nižší. Koncentrace oxalátově výměnného Al a Mn se pohybuje v rozmezí 0,80 – 0,63 g.kg⁻¹ pro Al, pro Mn od 0,18 do 0,79 g.kg⁻¹.

Hodnoty oxalátově výměnného Fe, Mn a Al jsou u zemědělské půdy opět značně uniformní napříč celým profilem (Obr. 10e). Pro oxalátově výměnné Fe se hodnoty pohybují v rozmezí od 3,9 do

4,8 g.kg⁻¹, oxalátově výměnný Mn v rozmezí od 1,10 do 1,76 g.kg⁻¹ a oxalátově výměnný Al pak v hodnotách od 1,42 do 1,54 g.kg⁻¹.

4.2.6 Kationtová výměnná kapacita (CEC)

Ve studovaných půdách jsou hodnoty CEC nejvyšší v lesním půdním profilu a v horizontu P1A0 (15,89 cmol(+).kg⁻¹). Množství výměnných kationtů v lesním profilu má klesající trend, od nejvyšší hodnoty v horizontu P1A0 do nejnižší hodnoty v bazálním horizontu P1CS (4,89 cmol(+).kg⁻¹).

Nižší hodnoty CEC je možno pozorovat u profilu zemědělskou půdou. Množství výměnných kationtů je zde blízké 5 cmol(+).kg⁻¹. Pouze u horizontu P2B2 je hodnota CEC mírně zvýšená (7,51 cmol(+).kg⁻¹).

Tab. 6. Popis a vlastnosti studovaných horizontů lesní a zemědělské půdy.

vzorek	hloubka [cm]	popis	Sb (tot) ^a [mg.kg ⁻¹]	As (tot) ^a [mg.kg ⁻¹]	pH	TOC ^b [%]	CEC ^c [cmol(+).kg ⁻¹]	Fe _{ox} ^d [g.kg ⁻¹]	Mn _{ox} ^d [g.kg ⁻¹]	Al _{ox} ^d [g.kg ⁻¹]	TIC ^e [%]	S (tot) ^f [%]
jehličí	0-2 cm	lesní půda	91,0	13,04								
větvičky	0-2 cm	lesní půda	163	13,31								
opad	0-2 cm	lesní půda	127	13,18								
P1A0	2-6 cm	lesní půda	378	33,0	4,18	48,3	15,9	2,7	0,45	0,80	<0,05	0,22
P1A1	6-10 cm	lesní půda	1014	156	3,86	43,3	14,9	6,0	0,19	1,23	<0,05	0,32
P1B	10-13 cm	lesní půda	1720	467	4,75	33,8	12,1	9,8	0,18	1,63	<0,05	0,51
P1C	13-28 cm	lesní půda	133	216	3,89	2,76	5,43	4,2	0,79	1,45	<0,05	0,03
P1CS	28-x cm	lesní půda	41,0	55,5	4,23	1,57	4,89	2,7	0,60	1,51	<0,05	0,02
podloží		podložní hornina	6,04	6,25								
kořínky		zemědělská půda	55,04	31,01								
kukuřice		zemědělská půda	4,84	1,00								
P2A	0-5 cm	zemědělská půda	104	159	5,09	3,38	5,15	3,9	1,10	1,45	<0,05	0,04
P2B1	5-10 cm	zemědělská půda	110	173	5,6	2,82	5,42	4,6	1,34	1,52	<0,05	0,04
P2B2	10-15 cm	zemědělská půda	109	170	5,76	2,32	7,51	4,7	1,28	1,54	<0,05	0,04
P2C	15-x cm	zemědělská půda	22,8	26,7	5,29	0,71	4,99	4,8	1,76	1,42	<0,05	<0,02
podloží		podložní hornina	2,90	2,52								

^a Celkový obsah Sb, As v daném půdním horizontu

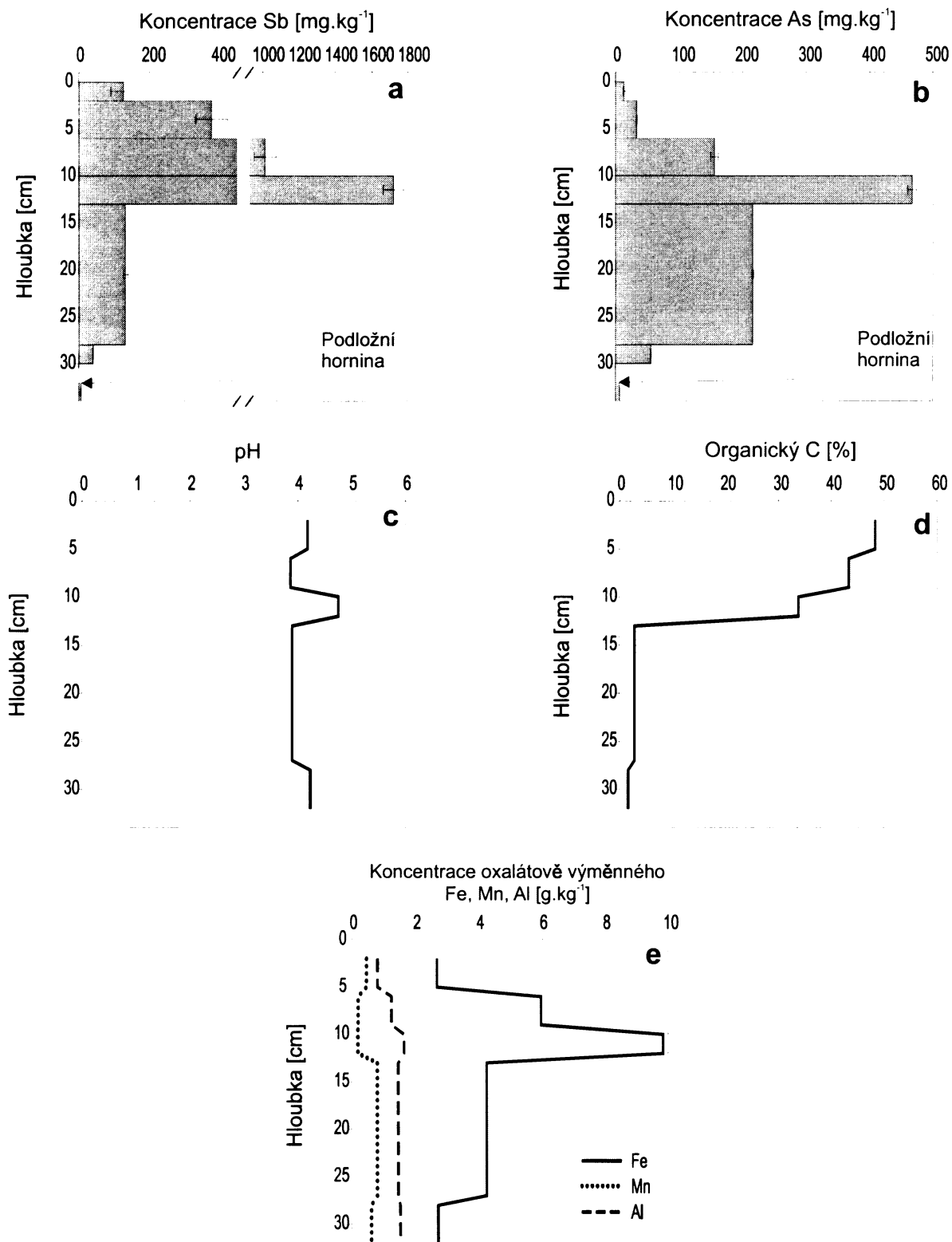
^b Celkový organický C

^c Kationtová výměnná kapacita

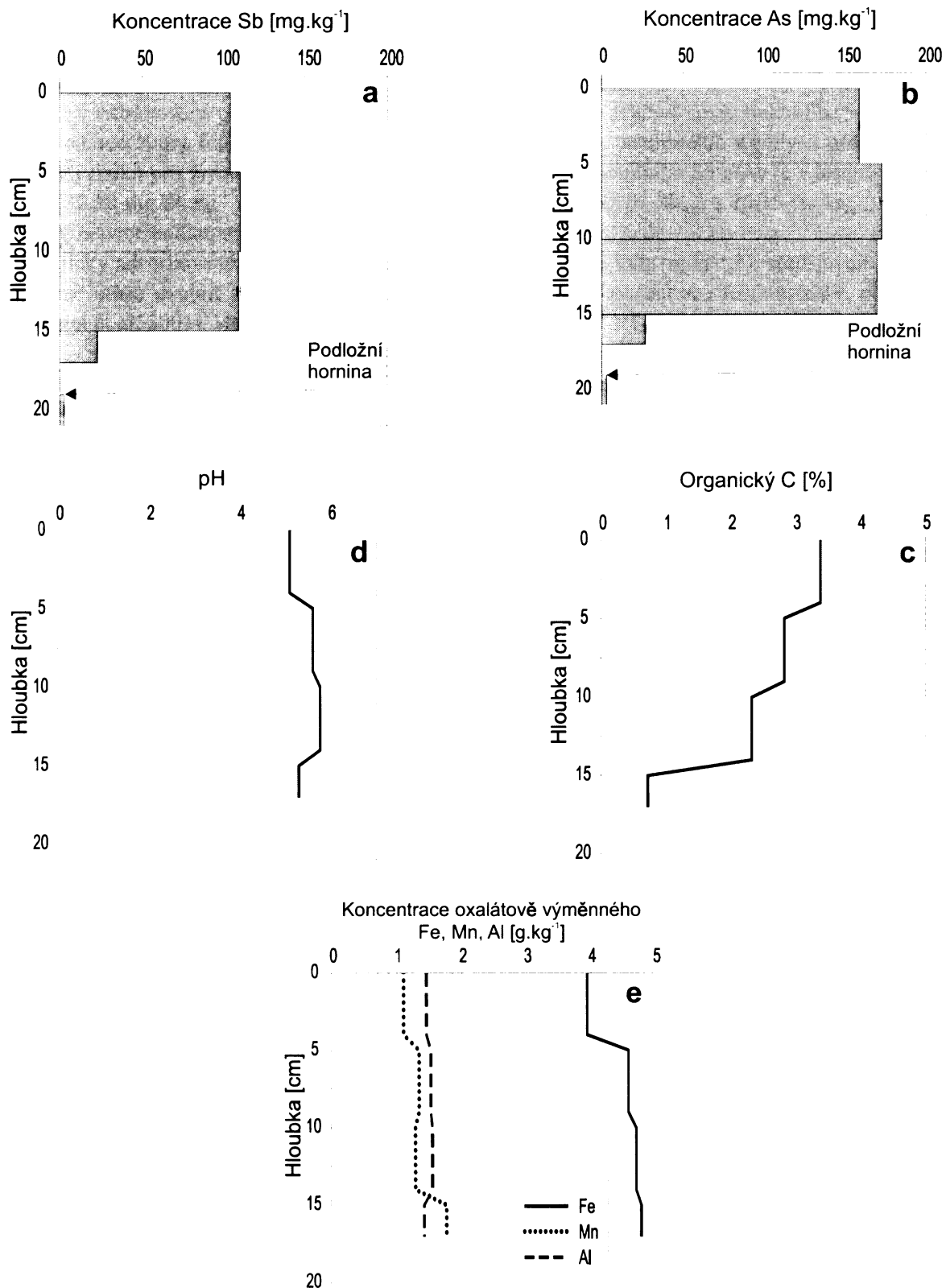
^d Oxalátové výměnné Fe, Mn, Al

^e Celkový anorganický uhlík

^f Celkový obsah síry



Obr. 9. Fyzikálně-chemické parametry profilu lesní půdou: a) koncentrace Sb (mg.kg^{-1}) z celkových rozkladů; b) koncentrace As (mg.kg^{-1}) z celkových rozkladů; c) pH; d) organický C (%); e) koncentrace oxalátově výměnného Fe, Mn, Al (g.kg^{-1}).



Obr. 10. Fyzikálně-chemické parametry profilu zemědělskou půdou: a) koncentrace Sb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) z celkových rozkladů; b) koncentrace As ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) z celkových rozkladů; c) pH; d) organický C (%); e) koncentrace oxalátově výměnného Fe, Mn, Al ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

4.3. Výsledky sekvenční extrakční analýzy (SEA)

Výsledky sekvenční extrakce pro kontaminovanou lesní a zemědělskou půdu jsou zobrazeny na Obr. 11 a 12.

Frakce 1 extrahovaná pomocí $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ představuje až 3,5% z celkové sumy frakcí Sb (Sb_{sum}) a až 10 % z celkové sumy frakcí As (As_{sum}). Tato frakce je nejsnáze uvolnitelná z půdy a představuje tak největší riziko pro životní prostředí. Maximální koncentrace mobilního Sb a As je v lesním horizontu P1B ($32,50 \text{ mg Sb.kg}^{-1}$ a $44,56 \text{ mg As.kg}^{-1}$, což představuje 1,48 % Sb_{sum} a 10,15 % As_{sum}). Horizont P1B je nejvíce kontaminovanou půdou v této studii.

Specificky adsorbované Sb i As je uvolněno použitím $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (frakce 2), představují tak frakci, která se může uvolnit z půdy při změně pH nebo zvýšením koncentrace fosfátů (např. při hnojení) (Wenzel et al. 2001). Hodnoty které byly získány extrakcí $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ se pohybují v rozmezí od 0,40 do 4,79% Sb_{sum} a 4,51 až 15,62% As_{sum} . První dvě frakce vykazují podle Wenzela et al. (2001) asociaci k povrchům půdních fází, což dokládá korelace s CEC.

Frakce 3 je extrahována NH_4 -oxalátem a představuje frakci vázanou na amorfní oxyhydroxidy Fe. Tato frakce by měla být dominantní ve vazbě Sb i As (Wenzel et al. 2001, Gál et al. 2006, Száková et al. 2005). Arzén tyto předpoklady v případě sledovaných půdních vzorků potvrzuje, jelikož As extrahovaný NH_4 -oxalátem byl zjištěn v rozmezí od 42 do 82 %. Původní předpoklad se však nepotvrdil pro Sb, jehož extrakce je velmi proměnlivá napříč profily i horizonty (5,28 – 80 % Sb_{sum}). Jednotlivým profilům bude věnován prostor v níže uvedených kapitolách (4.3.1).

NH_4 -oxalát s přidavkem kyseliny askorbové představuje frakci 4 a jedná se o Sb a As sorbované na krystalické oxyhydroxidy Fe (Wenzel et al. 2001). Množství vázaného Sb i As ukazují, že tento typ vazby se vyskytuje v menší míře než adsorpce na amorfní oxyhydroxidy Fe (4,28 – 12,97% Sb_{sum} a 2,77-15,31% As_{sum}).

Reziduální frakce (frakce 5) představuje poslední krok SEA a jedná se o úhrn zbylého Sb a As po předchozích krocích získaný rozkladem $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (10:1). Takto vázané Sb a As představuje frakci špatně uvolnitelnou, která nemá zásadní vliv na životní prostředí. Ve studovaných půdách představuje až 90 % Sb_{sum} , což je v ostrém kontrastu se zjištěním frakcionace As např. u Wenzela et al. (2001). Hodnoty As v reziduální frakci jsou v rozmezí od 2,34 do 32,79 % As_{sum} .

Tab. 7. Zhodnocení koncentrací Sb a As vázaných na jednotlivé frakce SEP pro lesní a zemědělský půdní profil (9 půdních horizontů) v mg.kg⁻¹.

Frakce Extrakční činito	1		2		3		4		5		Suma frakcí 1-5		Celkový rozklad	
	(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄		NH ₄ -oxalát		NH ₄ -oxalát + kys. citrónová		Reziduum		Sb		As	
	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As
Průměr	7,66	7,73	8,77	16,8	122	107	39,3	11,3	387	14,8	564	157	404	162
Medián	3,90	1,89	4,82	11,7	104	126	15,1	11,1	11,4	4,88	139	155	110	159
Maximum	32,5	44,6	37,0	55,1	365	234	161	31,1	1594	74,5	2189	439	1720	467
Minimum	1,16	0,13	1,61	1,35	26,8	12,6	3,27	2,59	0,76	0,65	33,6	17,3	22,8	26,7

Podrobné fyzikálně chemické charakteristiky jednotlivých půdních horizontů jsou v Tab. 6.

Tab. 8. Zhodnocení koncentrací Sb a As vázaných na jednotlivé frakce SEP pro lesní půdní profil (5 půdních horizontů) v mg.kg⁻¹.

Frakce Extrakční činito	1		2		3		4		5		Suma frakcí 1-5		Celkový rozklad	
	(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄		NH ₄ -oxalát		NH ₄ -oxalát + kys. citrónová		Reziduum		Sb		As	
	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As
Průměr	11,4	12,7	12,7	21,8	144	106	60,2	13,0	691	23,8	918	177	657	185
Medián	4,50	2,62	6,34	11,7	104	77,3	30,8	11,1	644	9,8	790	113	378	156
Maximum	32,5	44,6	37,0	55,1	365	234	161	31,1	1594	74,5	2189	439	1720	467
Minimum	1,38	0,18	2,09	1,35	32,5	12,6	5,15	4,23	2,51	1,39	43,6	19,8	41,0	33,0

Podrobné fyzikálně chemické charakteristiky jednotlivých půdních horizontů jsou v Tab. 6.

Tab. 9. Zhodnocení koncentrací Sb a As vázaných na jednotlivé frakce SEP zemědělský půdní profil (4 půdní horizonty) v mg.kg⁻¹.

Frakce Extrakční činito	1		2		3		4		5		Suma frakcí 1-5		Celkový rozklad	
	(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄		NH ₄ -oxalát		NH ₄ -oxalát + kys. citrónová		Reziduum		Sb		As	
	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb	As
Průměr	3,02	1,51	3,82	10,5	94,6	108	13,1	9,25	6,82	3,47	121	133	86,7	132
Medián	3,42	1,86	4,22	12,6	112	134	14,2	11,3	7,03	4,17	141	164	107	164
Maximum	4,06	2,17	5,24	14,3	128	146	20,8	11,8	12,5	4,88	171	179	110	173
Minimum	1,16	0,13	1,61	2,42	26,8	18,3	3,27	2,59	0,76	0,65	33,6	24,1	22,8	26,7

Podrobné fyzikálně chemické charakteristiky jednotlivých půdních horizontů jsou v Tab. 6.

4.3.1 Sekvenční extrakční analýza vzorků z profilu lesní půdy (P1)

Výsledky SEA u horizontů kontaminované lesní půdy jsou znázorněny na Obr. 11.

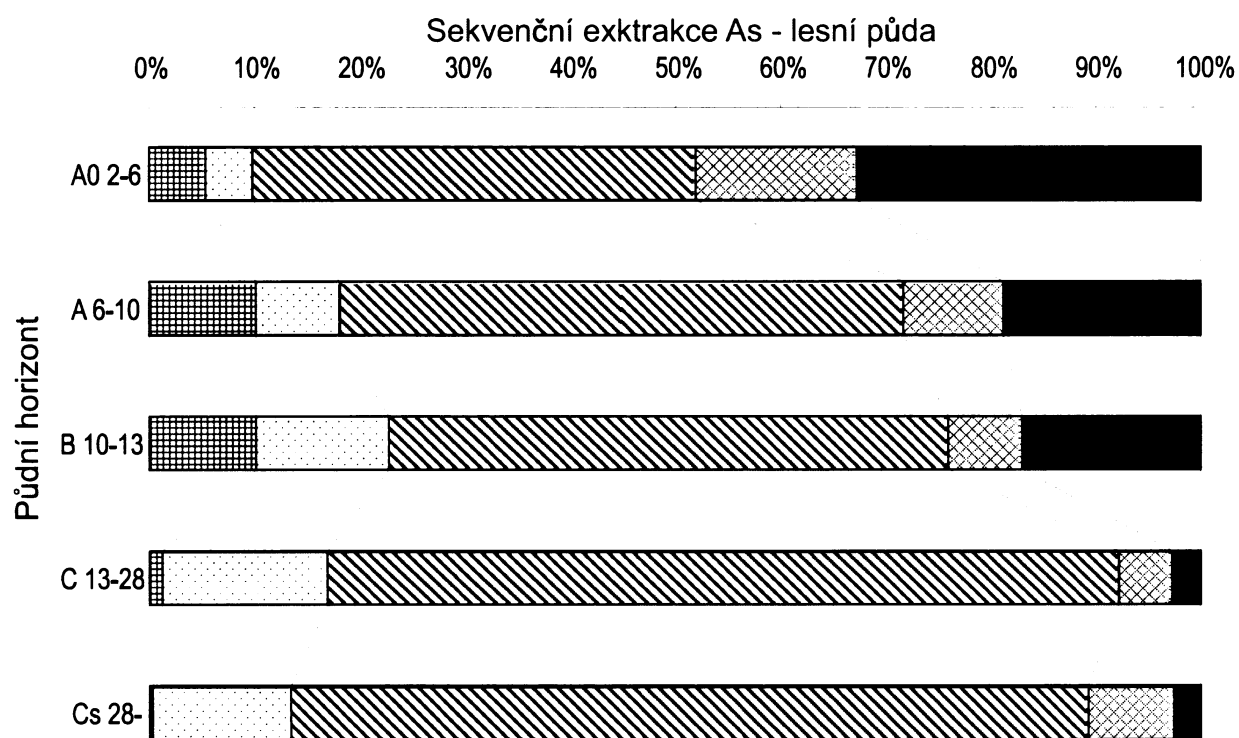
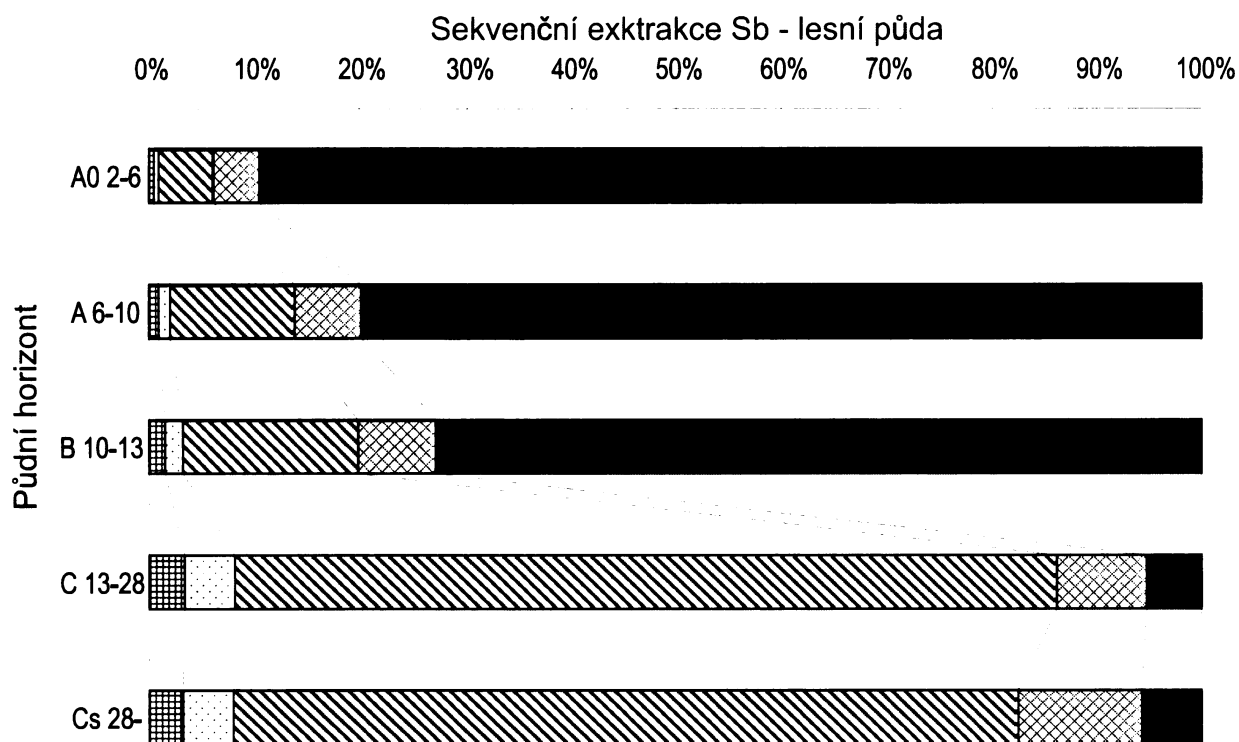
Frakce 1 extrahovaná pomocí $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ představuje volně dostupný Sb a As. V lesním profilu je přítomna tato frakce v množství až 3,38% z celkové sumy frakcí Sb (Sb_{sum}) v horizontu C a až 10,1 % z celkové sumy frakcí As (As_{sum}) horizontu B. Pro Sb je patrné, že volný Sb v tomto horizontu zřejmě migroval do nižších horizontů. Množství volného Sb stoupá s hloubkou půdního profilu. U As je výtěžnost této frakce rozdílná v porovnání s Sb. Ochuzen je svrchní horizont A0 (5,36 % As_{sum} , 1,61 mg.kg^{-1} As), a níže uložené horizonty A a B jsou obohaceny skoro dvojnásobně (10,1 % horizont A a 10,15 % horizont B, což představuje 14,6, respektive 44,6 mg.kg^{-1} As). Maximální akumulace volně dostupného As byla zjištěna v horizontu B (Tab. 8.). Poslední dva horizonty mají výrazně nižší procentuální i extrahovatelnou koncentraci (1,19 % horizont C a 0,34 % horizont Cs, což představuje 2,62 a 0,18 mg.kg^{-1} As).

Frakce 2 ve studovaném profilu je obsažena v rozmezí od 0,40 do 4,79% Sb; nárůst procentuálního zastoupení této frakce narůstá s hloubkou. Maximální extrahovatelná koncentrace odpovídá 37 mg.kg^{-1} v nejvíce Sb nebohaceném horizontu B (12,6 % Sb_{sum}). Arzén má v profilu podobný průběh jako Sb, ale pouze s vyšším rozpětím množství než v případě Sb (4,51 – 15,6% As). Maximální koncentrace specificky adsorbovaného As je 55,09 mg.kg^{-1} (B horizont) (Tab. 8.).

Frakce 3 by měla být zastoupena nejvíce v celém půdním profilu (viz též kapitola 4.2.). Tento předpoklad však není v případě lesních horizontů naplněn. V prvních třech organikou obohacených horizontech A0, A a B jsou množství Sb vázaného na amorfní oxyhydroxidy Fe poměrně malá, jedná se o 5,28, 11,86 a 16,65% Sb_{sum} . Dva nejnižší uložené minerální horizonty C a Cs původní předpoklad vazby na amorfní oxyhydroxidy Fe potvrzují. Množství uvolněného Sb odpovídá 78,1% pro horizont C a 74,5% pro horizont Cs. Arzén je naopak vázán na oxyhydroxidy Fe i v těchto půdách. S nárůstem hloubky se zvyšuje podíl vázaného As na amorfní oxyhydroxidy Fe. Ve svrchním horizontu A0 je sorbováno 42,0 % As_{sum} a v bazálním C horizontu je sorbováno až 76% As_{sum} .

Frakce 4, která představuje vazbu Sb a As na krystalické oxyhydroxidy Fe, je zastoupena v horizontech lesního půdního profilu poměrně konstantně. Pro Sb je viditelný nárůst z hodnoty 4,28% v horizontu A0 na hodnotu 11,80% Sb_{sum} horizontu Cs. Pro As není pozorován jasný trend, hodnoty pro jednotlivé horizonty jsou různé a pohybují se v rozmezí od 2,77% (horizont C) do 15,31% As_{sum} (horizont A0).

Frakce 5 představuje Sb a As, jenž nebyl v předchozích krocích uvolněn do roztoku. Maximální hodnoty reziduální frakce Sb jsou v případě lesního profilu ve svrchním horizontu A0 (89,6% Sb_{sum}). Poté lehce klesají přes horizont A (79,9% Sb_{sum}) na hodnotu 72,8% Sb_{sum} u horizontu B. Tyto tři horizonty mají nízké zastoupení frakcí vázaných na oxyhydroxidy Fe a vysoký obsah organické komponenty, což zřejmě ovlivňuje rozložení mezi jednotlivé frakce. Antimon obsažený v reziduální frakci v nejnižší uložených horizontech C a Cs je zastoupena minimálně (5 – 6 %). Pokles obsahu reziduální frakce As v půdním profilu je obdobný jako v případě Sb, ale celkové zastoupení reziduální frakce je nižší (od 32,8 % ve svrchním horizontu A0 po 2,65 % As v bazální Cs horizontu).



■ frakce 1 □ frakce 2 ▨ frakce 3 ▩ frakce 4 ■ frakce 5

Obr. 11. Výsledky sekvenční extrakce v horizontech lesního půdního profilu. Frakce Sb a As extrahované SEA: frakce 1 snadno dostupné; frakce 2 specificky adsorbované; frakce 3 amorfni a špatně krystalické oxyhydroxidy Fe a Al; frakce 4 krystalické oxyhydroxidy Fe a Al; frakce 5 residuální frakce.

4.3.2 Sekvenční extrakční analýza vzorků z profilu zemědělské půdy (P2)

Výsledky SEA horizontů profilu zemědělskou půdou jsou zobrazeny na Obr. 12.

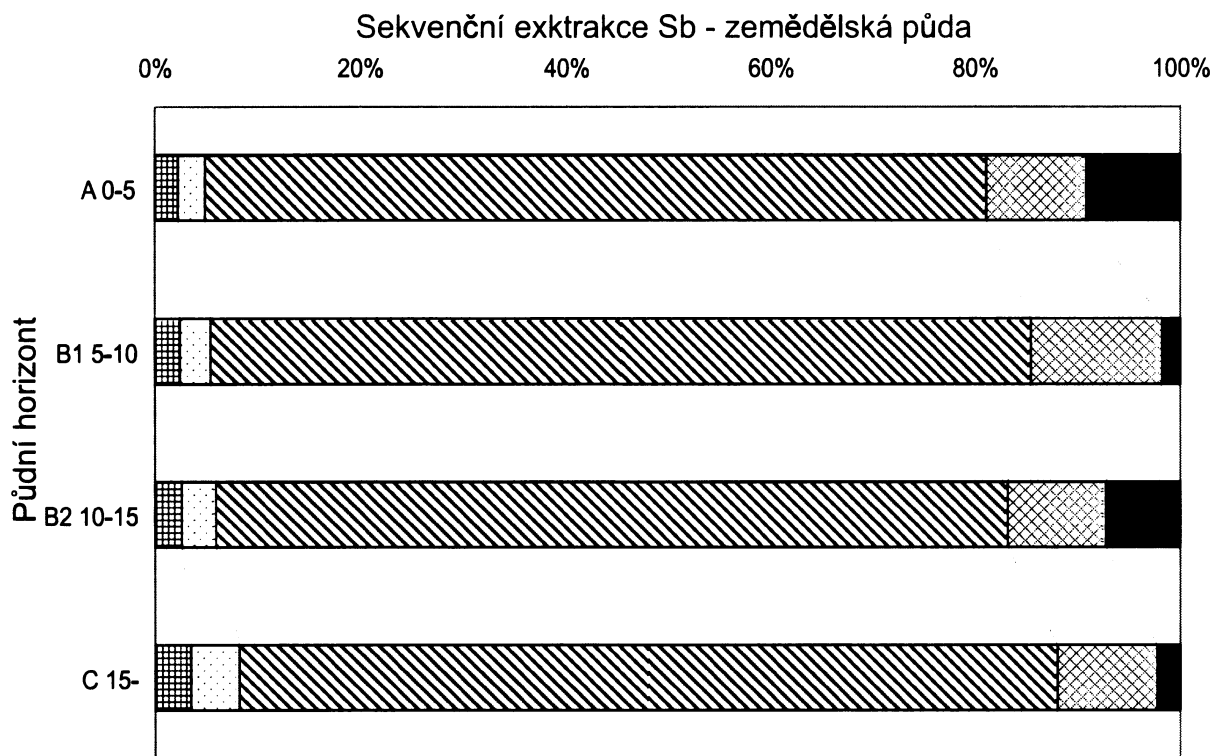
Podíly vazby Sb a As u zemědělského půdního profilu splňovaly původní předpoklady (Wenzel et al. 2001). Frakce 1 (volně dostupný Sb a As) představuje nízké zastoupení v profilu zemědělské půdy. Obsahy extrahovatelného Sb se pohybují v rozmezí od 2,18 do 3,43% Sb_{sum} . Volně dostupný As se nachází ve velmi nízkých hodnotách napříč celým profilem (0,52 - 1,22% As_{sum}), je zde patrný pokles z maximální hodnoty 1,22 % (horizont A, B) do hodnoty 0,52 % v bazálním horizontu C.

Frakce 2, představuje specificky sorbované Sb a As, má v profilu zemědělské půdy konstantní, což představuje nízké zastoupení. Antimon je specificky sorbován v rozmezí 2,68% (horizont A) až 4,78% (horizont C) Sb_{sum} . Je patrný mírně vzrůstající trend s vyšší hloubkou. Zastoupení As v této frakci je vyšší než v případě Sb a pohybuje se v rozmezí od 7,43 do 10,1%. Minimální hodnota zastoupení As v této frakci byla zjištěna v povrchovém horizontu A a maximální hodnota v bazálním C horizontu; je zde patrné zvyšování hodnot s větší hloubkou jednotlivých horizontů.

Frakce 3, tedy frakce vázaná na amorfny oxyhydroxidy Fe, je nejvíce zastoupenou frakcí v profilu zemědělskou půdou. Antimon je sorbován v rozpětí 76,11 až 79,93% Sb_{sum} , arzén vykazuje podobné hodnoty od 75,97 do 82,00% As_{sum} .

Frakce 4 představuje Sb a As sorbované na krystalické oxyhydroxidy Fe. V tomto případě byly získány extrakcí nižší zastoupení Sb a As v porovnání s předchozím krokem (9,74 až 12,97 % Sb_{sum} a 6,61 až 10,75% As_{sum}). Výsledky SEA jsou v případě zemědělské půdy shodné s literaturou (např. Wenzel et al. 2001, Johnson a Leuz 2004, Gál et al. 2005), kdy je mnoha autory vazba Sb i As na oxyhydroxidy Fe pokládána za hlavním sorpční mechanismus. Více než 85% přítomného Sb i As je tedy vázáno na oxyhydroxidy Fe.

Frakce 5 (reziduální frakce) je zastoupena v profilu v nízkých hodnotách Sb (1,66% pro horizont B1 a 2,28 % v horizontu C), a vyšších hodnotách Sb v A horizontu (9,21%) a v C horizontu (7,29%). Arzén má zastoupení reziduální frakce dosti podobné v celém profilu a to v rozmezí od 2,34 do 2,78% As_{sum} .



Obr. 12. Výsledky sekvenční extrakce pro horizonty zemědělského půdního profilu. Frakce Sb a As extrahované SEA: frakce 1 snadno dostupné; frakce 2 specificky adsorbované; frakce 3 amorfni a špatně krystalické oxyhydroxidy Fe a Al; frakce 4 krystalické oxyhydroxidy Fe a Al; frakce 5 residuální frakce.

5. DISKUZE

5.1 Zhodnocení správnosti celkových rozkladů

Srovnání celkových rozkladů s referenčním materiálem NIST 2710 (Montana I Soil) a 2711 (Montana II Soil) prokázalo správnost postupu práce. U třech vzorků průměrných hodnot z měření byla chyba oproti standardnímu referenčnímu materiálu (SRM) < 4% (Tab. 3). Pouze porovnání certifikované hodnoty NIST 2710 pro Sb s naměřenou hodnotou představuje chybu vyšší, a to 10,66 % (Tab. 3.). Certifikované hodnoty SRM pro As i Sb jsou velice nízké (0,105-0,626 mg.kg⁻¹ As; 0,019-0,038 mg.kg⁻¹ Sb) ve srovnání s naměřenými obsahy těchto prvků v půdních a rostlinných vzorcích (1,00-467 mg.kg⁻¹ As; 2,90-1720 mg.kg⁻¹ Sb). Proto uvedená odchylka od SRM nemohla zásadně ovlivnit správnost naměřených dat.

5.2 Kontaminace půd a biologických vzorků

Celkové rozklady půd ukázaly, že Sb a As ve vzorkovaných půdách překračují stanovená kritéria Ministerstvem životního prostředí pro obsah Sb a As v zeminách (MŽP ČR 1996). Hodnoty kritérií pro Sb a As jsou uvedeny v Tab. 10. Kritéria jsou limitní koncentrace chemických látek v zemině. Porovnání hodnot koncentrací zjištěných při průzkumu znečištění s těmito kritérii umožňuje orientačně posoudit úroveň znečištění a zařadit znečištění do kategorie podle jeho závažnosti. Kritérium je také stanoveno pro plánované využití území (průmyslově-obchodní, rekreační, obytné, všestranné).

Tab. 10. Kritéria obsahu Sb a As v zeminách (MŽP ČR 1996).

Kritéria:	A [mg.kg ⁻¹] sušiny	B [mg.kg ⁻¹] sušiny	C-obyt. [mg.kg ⁻¹] sušiny	C-rekr. [mg.kg ⁻¹] sušiny	C-prům. [mg.kg ⁻¹] sušiny
As	30	65	70	100	140
Sb	1	25	40	50	80

Vysvětlivky: Kritéria A odpovídají přibližně přirozeným obsahům sledovaných látek v přírodě, pokud kritéria A nejsou překročena, nejedná se o znečištění, ale o přirozené obsahy sledovaných látek. Překročení kritérií A se posuzuje jako znečištění příslušné složky životního prostředí vyjma oblastí s přirozeným vyšším obsahem sledovaných látek. Pokud však nejsou překročena kritéria B, znečištění není pokládáno za tak významné, aby bylo nutné získat podrobnější údaje pro jeho posouzení, tedy zahájit průzkum nebo znečištění monitorovat. Další postup je ponechán na rozhodnutí orgánu státní správy v místě, který zváží další okolnosti, které s případem souvisí a může zahájit další šetření.

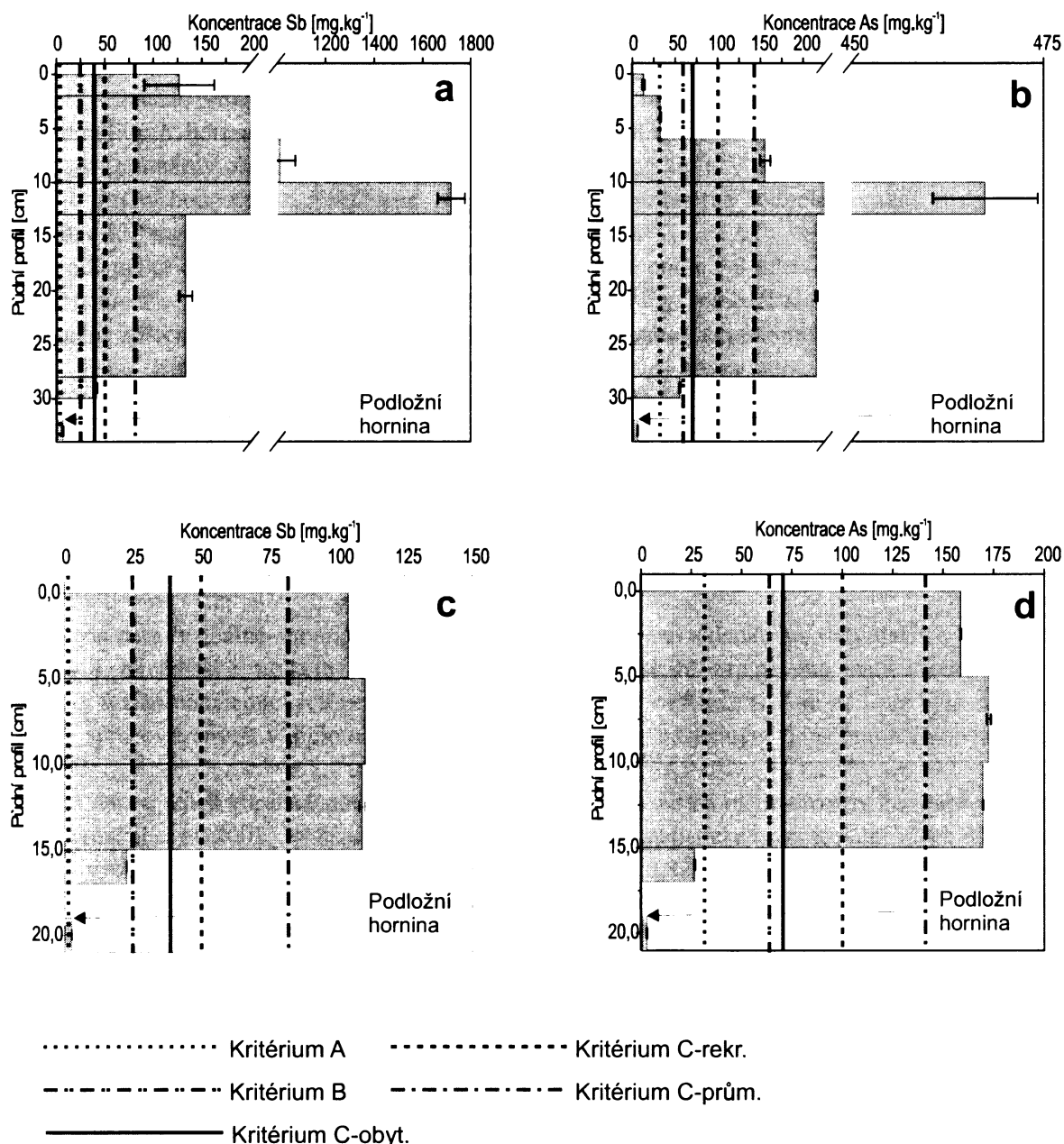
Překročení kritérií B se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí. Je třeba shromáždit další údaje pro posouzení, zda se jedná o významnou ekologickou zátěž a jaká jsou rizika s ní spojená. Překročení kritérií B vyžaduje předběžně hodnotit rizika plynoucí ze zjištěného znečištění, zjistit jeho zdroj a příčiny a podle výsledku rozhodnout o dalším průzkumu či zahájení monitoringu.

Při odvození kritérií C byly zohledněny fyzikálně-chemické, toxikologické, ekotoxikologické, popř. další (např. senzoricke) vlastnosti látek. Kritéria C pro zeminu jsou uvedena pro jednotlivé typy plánovaného užití území. Překročení kritérií C představuje znečištění, které může znamenat významné riziko ohrožení zdraví člověka a složek životního prostředí. Závažnost rizika může být potvrzena pouze jeho analýzou. Doporučené hodnoty cílových parametrů pro asanaci, v závislosti na výsledku analýzy rizik, mohou být i vyšší než jsou uvedená kritéria C. Nezbytným podkladem pro rozhodnutí o způsobu nápravného opatření jsou mimo analýzu rizika studie, které zhodnotí technické a ekonomické aspekty navrženého řešení.

Hodnoty všech kritérií jsou překročeny v celém profilu pro As i Sb. S výjimkou horizontu C (15-x cm) u zemědělské půdy a C_s (28-x cm) u lesní půdy (překročeno pouze kritérium A pro Sb v C horizontu zemědělské půdy a překročeno kritérium B pro Sb v C_s horizontu lesní půdy, ale není překročeno ani kritérium A pro As v C horizontu zemědělské půdy, překročena je hodnota kritéria A pro As v C_s

horizontu lesní půdy). V případě As není překročena hodnota A kritéria u opadu (0-2 cm) a je lehce překročena hodnota kritéria A v horizontu A0 (2-6 cm) lesní půdy.

Maximální překročení hodnot kritérií bylo zjištěno v horizontu B (10-15 cm) lesní půdy a to více než dvacetkrát oproti kritérii C-prům. pro Sb a více než třikrát u stejného kritéria pro As. U zemědělsky využívané půdy jsou překročena kritéria pro As i Sb daleko méně než v případě lesní půdy. Hodnoty překročení kritérií jsou názorně zobrazeny na Obr. 13.



Obr. 13. Zobrazení rizikovosti vzorkovaných půd podle MŽP ČR (1996); a) koncentrace Sb [mg.kg⁻¹] profilem lesní půdy; b) koncentrace As [mg.kg⁻¹] profilem lesní půdy; c) koncentrace Sb [mg.kg⁻¹] profilem zemědělské půdy; d) koncentrace As [mg.kg⁻¹] profilem zemědělské půdy.

Antimon není definován jako rizikový prvek v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu (MŽP ČR 1994), tato hodnota by zřejmě měla být doplněna, zejména z důvodu rizikovosti, jak doporučují organizace jako WHO 2003 nebo U.S. EPA. Studium rostlinných pletiv ukázalo, že koncentrace Sb v pletivech dosahují hodnot až 160 mg.kg⁻¹ a to v případě větviček *Picea abies*

odebraných v opadu lesního profilu (0-2 cm). Tato hodnota představuje značné překročení meze běžné pro cévnaté rostliny jenž je definována v rozmezí 0,2 až 50 mg.kg⁻¹ (Brooks, 1972; Bowen, 1979; Coughtrey et al., 1983). Také sekvenční extrakční analýza (SEA) ukázala, že hodnoty snadno dostupného Sb (frakce 1 SEA) jsou v rozmezí 1 až 32 mg.kg⁻¹ v případě lesního půdního profilu, zemědělsky využívaná půda obsahuje 1 až 4 mg.kg⁻¹ snadno dostupného Sb. Specificky adsorbovaný Sb (frakce 2 SEA) je přítomno v hodnotách v rozmezích 2-37 mg.kg⁻¹ (lesní půda) a 1,5 až 5 mg.kg⁻¹ (zemědělská půda).

Pro As je hodnota přípustného znečištění půdy ohrožující existenci živých organismů stanovena na 30 mg.kg⁻¹ v celkovém obsahu (rozklad lučavkou královskou) (ČNR 1992). Uvedený parametr by měl být stanoven ze směsného vzorku minerální půdy odebrané z horní vrstvy o mocnosti 0,25 m. Tato hodnota je značně překročena v porovnání s průměrem naměřených hodnot (průměr spočtený z obsahů As jednotlivých horizontů do hloubky 0,25 m). Pro lesní půdu je překročen obsah As více než sedmkrát (průměrný obsah As do hloubky 0,28 m je 217 mg.kg⁻¹). V případě zemědělsky využívané půdy je limitní hodnota As překročena více než čtyřikrát (průměrná hodnota obsahu As do hloubky 0,15 m je 132 mg.kg⁻¹).

V případě překročení limitních hodnot kontaminantů mohou podle § 3 odst. 1 a 3 zákona č. 334/1992 Sb. o ochraně zemědělského půdního fondu orgány ochrany zemědělského půdního fondu uložit odstranění zjištěných závad, popřípadě rozhodnout, že pozemek kontaminovaný škodlivými látkami ohrožujícími zdraví nebo život lidí nesmí být používán pro výrobu zemědělských výrobků vstupujících do potravního řetězce. Orgány ochrany zemědělského půdního fondu jsou stanoveny v § 13 odst. 1 zmiňovaného zákona a jsou to pověřené obecní úřady, obecní úřady obcí s rozšířenou působností, krajské úřady, správy národních parků a Ministerstvo životního prostředí (ČNR 1992). Pro práci s legislativou byl použit software ASPI (ASPI 2007).

5.3 Specifikace vazby Sb a As

Naměřená data fyzikálně-chemických parametrů půd ve spojení s dodanými daty dalších 8 profilů (4 lesní a 4 zemědělské, celkem 30 horizontů) umožnila získání zajímavého statistického souboru. Hodnoty fyzikálně-chemických parametrů půd jsou uvedeny v Příloze II. Tab. 4. Data byla získána ze vzorků zpracovávaných v diplomové práci Vaňka (2003) a následným doměřením (Vojtěch Ettlér, 2006).

Získaná data a jejich korelace potvrdily závislost vazby Sb a As na oxyhydroxidy Fe (např. Gál et al. 2006; Wenzel et al. 2001; Johnson a Leuz 2004). Pro Sb při statistickém zpracování všech 39 půdních vzorků vycházejí korelace s oxalátově výměnným Fe $r = 0,825$ ($p < 0,0001$), pro As je hodnota korelačního koeficientu $r = 0,804$ ($p < 0,0001$). Zřejmá byla i významná závislost Sb na S ($r = 0,830$, $p < 0,0001$). Také byla zjištěna méně významná korelace s TOC ($r = 0,493$, $p < 0,05$), což potvrzuje možnost adsorpce Sb na organickou hmotu a koreluje s výsledky studia sorpce Sb na huminové kyseliny (Tighe et al. 2005; Buschmann a Sigg 2004).

Studované vzorky byly také rozděleny podle typu půdního prostředí na lesní a zemědělské. Jednotlivé statistické soubory byly následně zpracovány.

U lesních půdních horizontů je zřejmá závislost Sb na oxalátově výměnné Fe (oxyhydroxidy Fe) ($r = 0,874$, $p < 0,0001$), korelace s TOC však nebyla pozorována. Byla zjištěna i méně významná korelace mezi Sb a pH ($r = 0,487$, $p < 0,05$). V případě vzorkovaného profilu lesní půdou v rámci této práce, lze pozorovat na Obr. 9. hodnoty maximální koncentrace Sb i As v B horizontu (10-13 cm). Maximální hodnoty kontaminantů jsou podobné maximálnímu obsahu Fe oxyhydroxidů, ve stejném horizontu je i zvýšená hodnota pH, ale i vysoká koncentrace TOC (33,8 %). Z těchto hodnot je zřejmě možno předpokládat kombinaci všech uvedených parametrů (Fe oxyhydroxidy, pH, TOC) při sorpci Sb v půdním prostředí.

5.4 Zhodnocení sekvenční extrakční analýzy (SEA)

Sekvenční extrakční analýza byla provedena u celkem devíti půdních horizontů (pět horizontů lesních a čtyři u zemědělské půdy). Jednalo se o vzorky půd pouze ze dvou profilů, ale fyzikálně-chemická charakteristika jednotlivých horizontů (Tab. 6.) ukázala významné rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Rozdíl mezi profily je pravděpodobně způsoben zejména intercepcí imisí v lesním ekosystému a zemědělským využitím zemědělské půdy (orba, odnos biomasy,...).

5.4.1 Správnost měření extraktů sekvenční extrakční analýzy (SEA)

Porovnání hodnot jednotlivých frakcí SEA s SRM NIST 1640 a NIST 1643d ukázalo na správnost stanovení Sb a As v roztocích. U tří parametrů je rozdíl mezi certifikovanou a naměřenou hodnotou < 2%. Pouze u hodnoty stanovené pro NIST 1640 je rozdíl 6,69% (Tab. 5.).

5.4.2 Suma frakcí versus celkový rozklad - As

Pro zhodnocení správnosti SEA podle Wenzela et al. (2001) byly společně s Sb měřeny obsahy As v jednotlivých frakcích. Správnost SEA je zjišťována ze součtu hodnot As jednotlivých frakcí (As_{sum}) a hodnot získaných z celkových rozkladů (As_{celk}). Pro všech 9 horizontů vychází $As_{sum} = 0,97As_{celk}$ ($r = 0,998$, $p < 0,0001$). Pro jednotlivé půdní profily vycházejí hodnoty daleko lépe pro zemědělskou půdu ($As_{sum} = 1,01As_{celk}$, $r = 0,998$, $p < 0,002$) než pro lesní půdní profil ($As_{sum} = 0,95As_{celk}$, $r = 0,999$, $p < 0,0001$) (Tab. 11.). Z porovnání zjištěných parametrů s prací Wenzela et al. (2001) lze usuzovat, že výsledky SEA v této práci jsou velmi dobré. Wenzel et al. (2001) došli u 20 různých půdních vzorků k výsledku $As_{sum} = 0,88As_{celk}$.

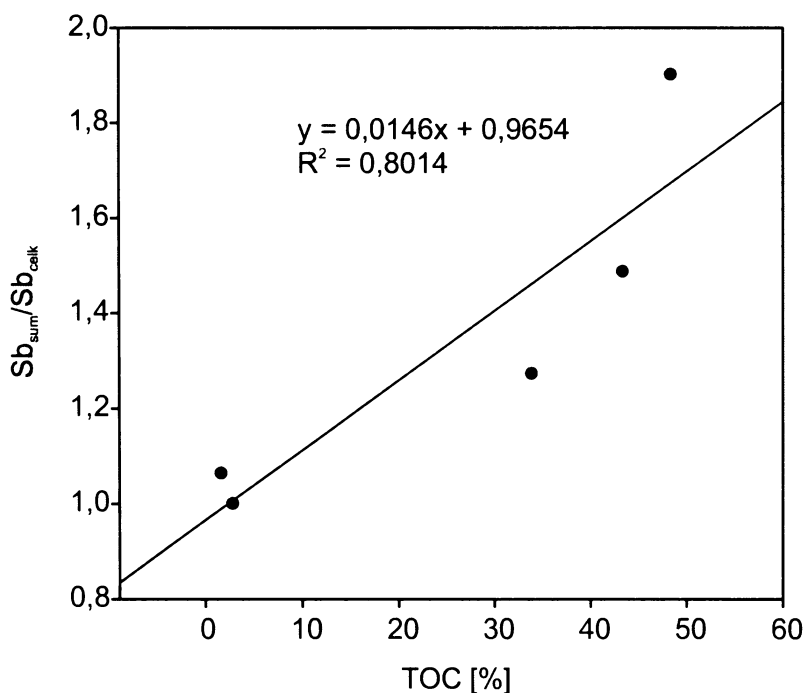
5.4.3 Suma frakcí versus celkový rozklad - Sb

Výsledky SEA pro Sb nejsou tak uspokojivé jako v případě As. Porovnání součtu hodnot Sb jednotlivých frakcí (Sb_{sum}) a hodnot získaných z celkových rozkladů (Sb_{celk}) vykazuje poměr $Sb_{sum} = 1,40Sb_{celk}$ ($r = 0,992$, $p < 0,0001$), navíc je tento poměr podobný pro lesní i půdní horizont. Z Tab. 11. je možno pozorovat nepoměr v prvních třech horizontech lesní půdy (P1A0, P1A, P1B). U nich je možné, že Sb vázaný na organickou hmotu uniká při vyšší teplotě při celkových rozkladech v platinových miskách. Pro lepší výsledky by bylo vhodné pracovat s metodikou SEA přesně podle Wenzela et al. (2001), kdy je při celkovém rozkladu v mikrovlnné troubě zabráněno úniku analytu. Vliv úniku analytu je markantní zejména pro Sb. Arzén, jak dokládá porovnání sumy frakcí s celkovým rozkladem je neovlivněn (Tab. 11.).

Tab. 11. Porovnání sumy frakcí (Sb_{sum} , As_{sum}) a celkového rozkladu (Sb_{celk} , As_{celk}) v jednotlivých horizontech lesní a zemědělské půdy.

Profil	Horizont	cm	Sb_{sum}/Sb_{celk}	Směr. odchylka	As_{sum}/As_{celk}	Směr. odchylka
Lesní půda	P1A0	2-6	1,90		0,91	
	P1A	6-10	1,49		0,93	
	P1B	10-13	1,27		0,94	
	P1C	13-28	1,00		1,02	
	P1Cs -	28-x	1,06		0,94	
	průměr		1,34	0,33	0,95	0,04
Zemědělská půda	P2A	0-5	1,30		0,97	
	P2B1	5-10	1,45		1,03	
	P2B2	10-15	1,43		1,03	
	P2C -	15-x	1,48		0,90	
	průměr		1,42	0,07	0,98	0,05
průměr obou profilů			1,38	0,25	0,96	0,05

Sekvenční extrakční analýza podle Wenzela et al. (2001) byla aplikována na půdy s relativně nízkou hodnotou organického uhlíku (TOC) (průměr 4,42 % TOC, max. 21,6 %), ale svrchní horizonty z námi studovaného lesního profilu mají obsahy TOC 48,3%, 43,3%, 33,8%. Metodika Wenzela et al. (2001) navíc nepracuje s frakcí vázanou na TOC, tato frakce se pravděpodobně projevuje až v celkovém rozkladu (frakce 5 SEA). U horizontů a půd s vysokým obsahem TOC by měla být tato frakce lépe zohledněna a podrobena detailnější frakcionaci. U těchto tří sledovaných horizontů je na frakci 5 vázáno okolo 90%, 80% a 73% Sb. Tyto horizonty se také vyznačují maximálním obsahem Sb v celém profilu (378, 1014, 1720 mg.kg⁻¹ Sb v celkovém rozkladu). Nejvyšší nepoměr je zaznamenán u prvního horizontu lesního profilu (P1A0), který vykazuje také nejvyšší obsah TOC (48,3%). Korelace mezi hodnotou Sb_{sum}/Sb_{celk} a obsahem TOC ukazuje hodnotu $r = 0,895$ ($p < 0,05$, $R^2 = 0,8014$) (Obr. 14.).



Obr. 14. Závislost mezi Sb_{sum}/Sb_{celk} a obsahem TOC v lesním půdním profilu.

Tyto skutečnosti by bylo vhodné dále studovat, za účelem optimalizace metodiky rozkladů půdních vzorků s vysokými hodnotami TOC a vysokými koncentracemi Sb. Vhodným kontrolním mechanismem by mohl být také As. Ve sledovaném případě byly poměry As_{sum} a As_{celk} téměř nezměněny.

V případě zemědělské půdy je rozdílný poměr Sb_{sum} a Sb_{celk} konstantní v celém profilu (průměr $Sb_{sum} = 1,41 \pm 0,07 Sb_{celk}$) (Tab. 11.). Hodnoty As_{sum} a As_{celk} zemědělské půdy jsou naopak blízké 1. Problém zřejmě nebude pouze ve správnosti laboratorního postupu, ale také v rozdílnosti chování Sb a As při celkových rozkladech. Možné úniky analytu (Sb) při žihání půdních vzorků se zdají být zřejmé. Daná problematika by měla být lépe prostudována a bylo by vhodné porovnat výsledky např. s mikrovlnným celkovým rozkladem půdních vzorků.

5.4.4 Zhodnocení vhodnosti sekvenční extrakční analýzy (SEA)

Výsledky SEA pro lesní půdy ukazují, že je v tomto půdním profilu rozdíl ve vazbě As a Sb na jednotlivé frakce SEA. Pro zemědělské půdy je zřejmá určitá korelace frakcí Sb s As ($r = 0,995$, $p < 0,005$) a korelují i celkové rozklady Sb a As ($r = 1,000$, $p < 0,001$).

Koncentrace snadno dostupného (frakce 1) a specificky adsorbovaného (frakce 2) Sb a As v půdách jsou častým předmětem studia, vzhledem k tomu, že tyto frakce jsou největším rizikem pro životní prostředí. Loužení As pomocí $(NH_4)_2SO_4$ použili ve své práci Száková et al. (2005), kdy bylo ze vzorků půd uvolněno méně než 1% celkového As. S tímto závěrem souhlasí i výsledky SEA podle Wenzela et al. (2001). Většina zkoumaných horizontů lesní i zemědělské půdy obsahují podobná množství snadno dostupného As (0,34-1,22%). Pouze nejvíce kontaminované horizonty lesní půdy (P1A0, P1A, P1B) hodnotu 1% značně překračují. Snadno dostupný As je v těchto horizontech obsažen v množství 5%, 10% respektive 10%. Oproti tomu hodnoty snadno dostupného Sb jsou v těchto horizontech relativně nízké (0,49%, 1,00% a 1,48%) a neodpovídají tak celkově vysokým koncentracím Sb v těchto horizontech. Užití 1 M NH_4NO_3 , jako jednoduchého extrakčního činidla na zjištění dostupného Sb a As, poskytuje výsledky v širokém rozmezí extraktability (0,01 % - 8,82% pro Sb a <1% pro As); tyto hodnoty však nepředstavují riziko pro živé organismy (Gál et al. 2006). Ettler et al. (2007) podobně zjistili, že méně jak 2% Sb z kontaminovaných půd a sedimentů je uvolněno při užití různých jednoduchých extrakčních činidel (H_2O , 0,01 M $CaCl_2$, 1 M NH_4NO_3 a 0,005 M DTPA). Hodnoty uvolnitelného As pak nepřekračují 8% při použití těchto extraktantů.

Množství Sb a As vázaného na Fe oxyhydroxidy (frakce 3 a 4) je v souladu se zjištěním Wenzela et al. (2001), Gálové et al. (2006) či Müllera et al. (2007). Frakce Sb a As sorbovaná na Fe oxyhydroxidy je zásadní v kontrole mobility těchto prvků. Pouze u horizontů s vysokým podílem organické hmoty (lesní profil, horizonty A0, A a B) jsou Sb a As frakcionovány odlišně. Vyššího zastoupení dosahuje reziduální frakce a to zřejmě na úkor frakce vázané na amorfní či krystalické Fe oxyhydroxidy. Vliv organické hmoty případně sulfidů na vazbu Sb či As při použití BCR sekvenční extrakce zjistili Müller et al. (2007), ve studovaných vzorcích však bylo pouze mezi 5 až 10% TOC, tyto hodnoty nedosahují zdaleka hodnot TOC v horizontech studovaných v této práci. Z tohoto důvodu bude vliv TOC ve vyložené organických půdách zřejmě daleko vyšší.

Korelace mezi Sb, As, Al, Fe, Mn a Ca uvolněných v jednotlivých krocích SEA mohou indikovat chování studovaných elementů. Významná korelace byla zjištěna v případě Sb s As ve frakci 1 ($r = 0,993$, $p < 0,0001$), méně významné korelace jsou pozorovatelné i v dalších krocích SEA (Příloha II. Tab. 6). Z těchto výsledků je možno předpokládat podobnost chování Sb a As. Bohužel tento předpoklad nelze vztáhnout na veškeré půdní vzorky studované v této práci. Z výsledků SEA (Tab. 11. a 12.) je dobře patrné, že podobnost frakcionace Sb a As je pouze v horizontech bez markantní přítomnosti TOC. V případě organických horizontů jsou frakce Sb a As značně rozdílné.

Mobilizace Sb i As značně závisí i na mobilitě Fe, což dokládají korelace mezi Sb (As) a Fe. Podobnost uvolňování Sb, As a Fe je patrná v prvních třech krocích SEA (Příloha II. Tab. 6.).

V případě frakce 3 je tak potvrzena vazba Sb a As na oxyhydroxidy Fe ($r = 0,878$ pro Sb a Fe, $r = 0,815$ pro As a Fe, $p < 0,05$) (např. Johnson a Leuz 2004, Tighe et. al. 2005).

5.4.5 Možnosti sekvenční extrakce podle BCR

Použitá SEA podle Wenzela et al. (2001) nepracuje, jak již bylo řečeno, s frakcí vázanou na organickou hmotu. Vazba Sb na organickou hmotu je nejspíše zásadním mechanismem určující frakcionaci Sb v horizontech A0, A a B lesního půdního profilu (P1). V těchto horizontech, jak již bylo dříve řečeno, existuje vysoký obsah TOC a na reziduální frakci (není přesně určena podstata vazby Sb) je vázáno v rozmezí od takřka 73 do 90% Sb. Je možné použít některé extrakční činidlo uvolňující kontaminanty vázané na organickou hmotu po 4. kroku SEA podle Wenzela et al. (2001). Nabízí se využití H_2O_2 nebo $NaClO$ o různé koncentraci, teplotě loužení a době působení (Rauret 1998; Gleyzes et al. 2002). Je možné použít přímo SEA, která pracuje s frakcí vázanou na organickou hmotu, jako je např. sekvenční extrakce podle BCR.

BCR sekvenční extrakce byla vytvořena programem Standardizace, měření a testování Evropské unie (Standards, Measurements and Testing, SMT, dříve BCR). Používána je BCR sekvenční extrakce modifikovaná pro stopové obsahy kovů v půdách a sedimentech podle Raureta et al. (1999). BCR sekvenční extrakce se skládá ze tří kroků a celkového rozkladu.

1. frakce rozpustná v kyselině, jako extrakční činidlo byla použita 0,11 M kyselina octová. Tato frakce představuje výměnné kovy a prvky uvolnitelné z uhlíčanů. Jedná se o snadno uvolnitelnou (např. při změně pH) a tudíž pro životní prostředí nebezpečnou frakci.

2. frakce – redukovatelná, jako extrakční činidlo je použit 0,5 M $NH_2OH.HCl$ (okyselený 2 M HNO_3). Tímto činidlem jsou uvolněny prvky vázané na Fe a Mn oxyhydroxidy. Tato frakce může být uvolněna v životním prostředí při změně Eh prostředí z oxidického na anoxické, např. aktivitou mikroorganismů v sedimentech.

3. frakce – oxidovatelná, extrakčním činidlem v tomto případě je 8,8 M H_2O_2 a 1 M octan amonný (při pH 2). Uvolněná frakce představuje kontaminanty vázané na organické látky a sulfidy. K uvolnění těchto složek může dojít změnou redukčního na oxidické prostředí např. při vystavení sedimentů oxidickým podmínkám v redukčním prostředí (bagrování, záplavy, příliv atd.) (Morillo et al. 2007).

Pseudo-celkový rozklad se provádí za použití lučavky královské. Tato extrakce uvolňuje prvky tvořící krystalovou strukturu minerálů a možnost, že by byly uvolněny do prostředí, je velmi nízká.

6. ZÁVĚR

Tato diplomová práce potvrdila kontaminaci půd rizikovými prvky jako jsou Sb a As v okolí metalurgického závodu Kovohutě Příbram. Ve většině studovaných půdních vzorků byly překročeny kritéria obsahu těchto prvků stanovené Ministerstvem životního prostředí (MŽP ČR 1994, MŽP ČR, 1996). Byl patrný rozdíl v koncentracích Sb i As mezi lesní a zemědělskou půdou. Koncentrace Sb a As obsažených v podložních horninách byly zanedbatelné v porovnání s hodnotami kontaminace napříč profilem. Antimon i arzén byly také zjištěny v odebrané biomase a to v případě Sb až $163 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, což je více než třikrát horní limit doporučené meze.

Byl potvrzen předpoklad dominance vazby Sb na Fe oxyhydroxidy a to v půdních vzorcích s nízkým obsahem TOC. Vysoký podíl organické hmoty v půdách je zřejmě zásadní pro vazbu Sb v těchto půdách. Vliv na vazbu mají společně s TOC však i další fyzikálně-chemické půdní parametry, jako je přítomnost Fe oxyhydroxidů, hodnota pH a CEC.

Úkolem bylo také zjistit možnost užití SEA pro Sb ve studovaných půdních vzorcích; použita byla modifikovaná SEA, jež vytvořili Wenzel et al. (2001) pro zjištění frakcionace As v půdách. V případě půdních horizontů s nízkými obsahy TOC je vazba Sb objasněna použitou SEA. Antimon se zde chová podobně jako As. V horizontech s vysokým obsahem TOC (svrchní horizonty lesního profilu) není frakcionace Sb dostatečně objasněna, převážná část zde vázaného Sb byla extrahována v posledním kroku SEA (reziduální frakce). V těchto horizontech je zřejmý rozdíl ve vazbě Sb a As. Pro zjištění frakcionace Sb v půdách s vysokým podílem TOC by bylo vhodné použít SEA, která pracuje s frakcí vázanou na organickou hmotu, což může být např. SEA podle BCR.

Antimon je prvek, který byl dosti opomíjen a v této době přichází do popředí zájmu geochemiků a environmentalistů. Tato práce a její výsledky předkládají informace k objasnění migrace Sb v silně kontaminovaných půdách.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Ainsworth N., Cooke J.A. Johnson M.S., 1991. Biological significance of antimony in contaminated grassland. *Water Air Soil Pollut.*, 57-58: 193-199.
- Amereih S., Meisel T., Scholger R., Wegscheider W., 2005. Speciation analysis of inorganic antimony in soil using HPLC-ID-ICP-MS. *J. Environ. Monit.*, 7: 1200–1206.
- Ashley P.M., Craw D., Graham B.P., Chappell D.A., 2003. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.*, 77: 1–14.
- ASPI, 2007. *Automatizovaný systém právních informací*, ASPI a.s., Praha, aktualizace k 2.5.2007.
- Bambas J., 1990. *Březohorský rudní revír*. Publikace Symposia Hornická Příbram ve vědě a technice, VZ Kamenná, 200 str.
- Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G., Riccobono, F. (2000): Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environ. Pollut.*, 109: 347–352.
- Belzile, N., Chen Y.-W., Wang Z. 2001. Oxidation of antimony(III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chem. Geol.*, 174: 379–387.
- Bencze K., 1994. Antimony. In: Seiler H.G., Sigel A., Sigel H. (ed.) *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, str. 227–236.
- Bowen H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London, 333 str.
- Brooks R.R., 1972. *Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration*. Harper and Row, New York, 290 str.
- Buschmann J., Sigg L., 2004. Antimony(III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4535-4541.
- Carlin Jr. J.F., 2000. *Antimony*. U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries.
- Cloy J.M., Farmer J.G., Graham M.C., MacKenzie, A.B., Cook G.T., 2005. A comparison of antimony and lead profiles over the past 2500 years in Flanders Moss ombrotrophic peat bog, Scotland. *J. Environ. Monit.*, 7: 1137–1147.
- Coughtrey P.J., Jackson D., Thorne M.C., 1983. *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems, Vol. 3*. Balkema, Rotterdam, 372 str.
- ČNR, 1992. *Zákon č. 334/1992 Sb. České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu*.
- Ettler V., Johan Z., Baronnet A., Jankovský F., Gilles C., Mihaljevič M., Šebek O., Strnad L., Bezdička P., 2005. Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter: environmental implications. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 9309–9316.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Nechutný Z., 2007. Antimony availability in highly polluted soils and sediments – A comparison of single extractions. *Chemosphere*, 68: 455-463.

Filella M., Belzile N., Chen Y.-W., 2002a. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. *Earth Sci. Rev.*, 57: 125–176.

Filella M., Belzile N., Chen Y.-W., 2002b. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry. *Earth Sci. Rev.*, 59: 265–285.

Flynn H.C., Meharg A.A., Bowyer P.K., Paton G.I., 2003. Antimony bioavailability in mine soils. *Environ. Pollut.*, 65: 79-87.

Foy C.D., Chaney R.L., White M.C. 1978. The physiology of metal toxicity in plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 29: 511-566.

Gál J., Hursthouse A.S., Cuthbert S.J., 2006. Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environ. Chem. Lett.*, 3: 149–153.

Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.*, 21(6–7): 451–467.

Hammel W., Debus R., Steubing L., 2000. Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, 41: 1791-1798.

ICP Forest, 2006. *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests, Part IIIa, Sampling and Analysis of Soil*, International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests, Forest Soil Co-ordinating Centre, Research Institute for Nature and Forest, Belgie, 1-117.

Jaňour Z., 2000. *Výzkum kvality ovzduší v závodě a přilehlém okolí. Výzkumná zpráva Z – 1287/00*, Ústav termomechaniky AV ČR, 73 str.

Jankovský F., 2003. *Mineralogická a krystalochemická studie popílků metalurgie olova*. Diplomová práce, ÚGMNZ PŘF UK, Praha, 53 str.

Johnson A.C., Leuz A.K., 2004. Geochemical behaviour of antimony in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (11S): A517.

Johnson A.C., Moench H., Wersin P., Kugler P., Wenger C., 2005. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *J. Environ. Qual.*, 34: 248–254.

Johnson A.C., Leuz A.K., Hug S.J., Wehrli B., 2006. Iron-mediated oxidation of antimony(III) by oxygen and hydrogen peroxide compared to arsenic(III) oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 40: 2565-2571.

Jung M.Ch., Thornton I., Chon H.T., 2002. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu–W mine in Korea, *Sci. Tot. Environ.*, 295: 81–89.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, 315 str.

Ledvinková V. (ed.), 1985. *Geologická mapa, list 22-21 Příbram, 1:50 000*. Ústřední ústav geologický, Praha.

Leuz A.K.; Johnson A.C., 2005. Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 1165-1172.

Leuz A.K., Mönch H., Johnson A.C., 2006. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 7277–7282.

Lueth V.W. 1999. Antimony: element and geochemistry. In: Marshall C.P., Fairbridge R.W., (eds.) *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, str. 15– 16.

Lukeš I., Mička Z. 1998. *Anorganická chemie II. (Systematická část)*. Karolinum, Praha, 229 str.

McCarty D. K., Moore J. N., Marcus W. A. 1998. Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions, *Appl. Geochem.*, 13: 165-176.

Miravet R., López-Sánchez J.F., Rubio R., Smichowski P., Polla G., 2007. Speciation analysis of antimony in extracts of size - classified volcanic ash by HPLC–ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387: 1949–1954.

Morillo J., Usero J., Rojas R., 2007. Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environ. Monit. Assess.*, eFIRST, DOI: 10.1007/s10661-007-9839-3. datum. 12.6. 2007.

Müller K., Daus B., Morgenstern P., Wennrich R., 2007. Mobilization of antimony and arsenic in soil and sediment samples – evaluation of different leaching procedures. *Water Air Soil Pollut.*, 183: 427–436.

MŽP ČR, 1994. *Vyhláška č. 13/1994 Sb. Ministerstva životního prostředí kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu*, příloha 1 a 2.

MŽP ČR, 1996. *Metodický pokyn č. 3/1996 Ministerstva životního prostředí pro znečištění zemin a podzemních vod*, příloha 1.

NCSS, 2007. *NCSS Trial*. GESS. NCSS., Kaysville, Utah.

Nechutný Z., 2005. *Porovnání jednoduchých extrakčních technik pro zjištění dostupnosti antimonu v environmentálních vzorcích z oblasti kontaminované hutnickou a důlní činností*. Diplomová práce, ÚGMNZ Přf UK, Praha, 38 str., 6 příl.

Němeček J. (ed.), 1968. *Průvodní zpráva komplexního průzkumu půd ČSSR*, okres Příbram, 119 str.

NIST, 1999. Standard Reference Material 1643d, trace elements in water, NIST, Gaithersburg, 1-4.

NIST, 2003a. Standard Reference Material 2710 Montana Soil, highly elevated trace element concentrations, NIST, Gaithersburg, 1-12.

NIST, 2003b. Standard Reference Material 2711 Montana Soil, moderately elevated trace element concentrations, NIST, Gaithersburg, 1-13.

NIST, 2006. Standard Reference Material 1640, trace elements in natural water, NIST, Gaithersburg, 1-4.

Onishi H., Sandell E.B., 1955. Notes on the geochemistry of antimony. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 8: 213–221.

Ragaini R.C., Ralston H.R., Roberts N., 1977. Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho, near a lead smelting complex. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 773–781.

Rauret G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449–455.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.-F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C.M., Ure A.M., Quevauviller Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1: 57–61.

Roddick-Lanzilotta A.J., McQuillan A.J., Craw D., 2002. Infrared spectroscopic characterisation of arsenate (V) ion adsorption from mine waters, Macraes mine, New Zealand. *Appl. Geochem.*, 17: 445–454.

Scheinost A.C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I., Kretzschmar R., Leuz A.K., Funke H., Johnson C.A., 2006. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 3299–3312.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17: 517–568.

Szákóvá J., Tlustoš P., Goessler W., Pavlíková D., Balík J., Schlagenhafen C., 2005. Comparison of mild extraction procedures for determination of plant-available arsenic compounds in soil. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382: 142–148.

Takayanagi K., Cossa D., 1997. Vertical distributions of Sb(III) and Sb(V) in Pavin Lake, France. *Water Res.*, 31: 671–674.

Trois C., Marcello A., Pretti S., Trois P., Rossi G., 2007. The environmental risk posed by small dumps of complex arsenic, antimony, nickel and cobalt sulphides. *J. Geochem. Explor.*, 92: 83–95.

Tighe M., Lockwood P., Wilson S., 2005. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid. *J. Environ. Monit.*, 7: 1177 – 1185.

U.S. EPA, <http://www.epa.gov/iriswebp/iris/subst/0006.htm>, U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System, 8.5.2007

Vláda ČR, 2003. *Nářízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*, příloha č. 3, tab. 1.

Vaněk A., 2003. *Chemické formy olova v půdách silně kontaminovaných metalurgií*. Diplomová práce, ÚGMNZ Přf UK, Praha, 50 str., 10 příl.

Wang Ch.Y., 1919. *Antimony: Its History, Chemistry, Mineralogy, Geology, Metallurgy, Uses, Preparations, Analysis, Production, And Valuation; with Complete Bibliographies*. C. Griffin, London.

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

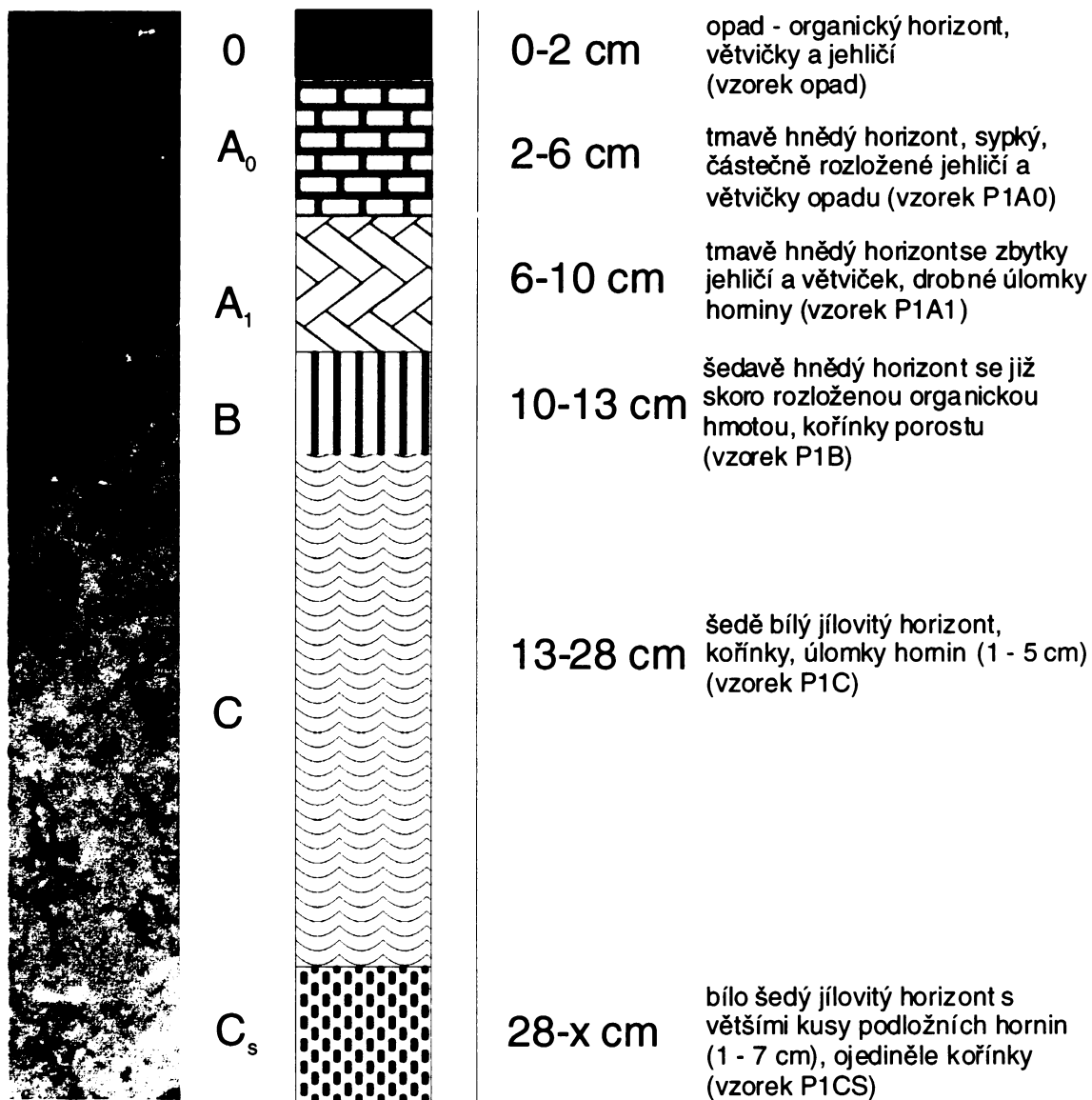
Wilson N.J., Craw D., Hunter K., 2004. Antimony distribution and environmental mobility at historic antimony smelter site, New Zealand. *Environ. Pollut.*, 129: 257-266.

Winter M., 2001. WebElements (www.webelements.com). University of Sheffield and WebElements, UK, 18.03.2007.

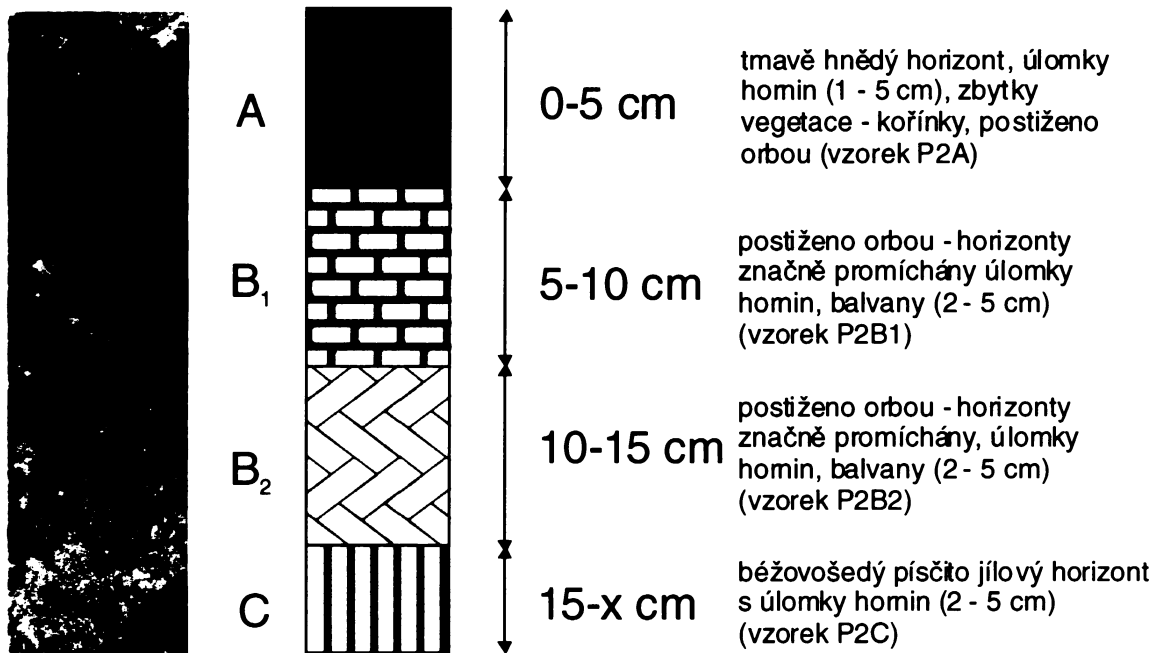
WHO, 2003. *Antimony in drinking-water, background document for development of WHO, guidelines for drinking-water quality*, World Health Organization, Ženeva, 1-22.

PŘÍLOHA I. DOKUMENTACE PŮDNÍCH PROFILŮ

Profil P1 - les na mírném svahu (stáří cca 30 let) (dle pedologické mapy kategorie HP - hnědá půda vyvinutá na proterozoických břidlicích, mělký půdní profil do 30 cm)



Profil P2 - pole osázené kukuřicí, na mírném svahu (v době odběru byla kukuřice sklizena až na zbytky stvolů a kořenového systému) (dle pedologické mapy kategorie HP - hnědá půda vyvinutá na proterozoických břidlicích, mělký půdní profil do 30 cm)



Příloha II.

Tab. 1. Korelace-fyzikálně chemických parametrů zemědělské i lesní půdy; 39 vzorků. Použitá data v Příloze II. Tab. 4.

	Sb (tot) ^a	As (tot) ^a	pH	TOC ^b	TIC ^c	Stot ^d	CEC ^e	BC ^f	acidity ^g	Feox ^h	Mnox ^h	Alox ^h
Sb (tot)	1,000											
As (tot)	0,782***	1,000										
pH	-0,178	-0,059	1,000									
TOC	0,493*	0,137	-0,560**	1,000								
TIC	0,406*	0,243	-0,249	0,387*	1,000							
Stot	0,830***	0,498*	-0,421*	0,848***	0,352*	1,000						
CEC	0,234	0,010	-0,602***	0,815***	-0,008	0,665***	1,000					
BC	0,253	-0,003	-0,503*	0,791***	0,126	0,671***	0,896***	1,000				
acidity	0,086	0,027	-0,467*	0,453*	-0,225	0,326	0,678***	0,280	1,000			
Feox	0,825***	0,804***	-0,058	0,289	0,278	0,628***	0,150	0,097	0,163	1,000		
Mnox	-0,244	-0,119	0,502*	-0,226	-0,319*	-0,180	-0,033	0,210	-0,417*	-0,074	1,000	
Alox	0,102	0,110	-0,308	0,415*	-0,012	0,286	0,626***	0,313	0,833***	0,280	-0,245	1,000

Vysvětlivky: (hladina významnosti - p) * $p < 0,05$; ** $p < 0,001$; *** $p < 0,0001$

Tab. 2. Korelace-fyzikálně chemických parametrů lesní půdy; 20 vzorků. Použitá data v Příloze II. Tab. 4.

	Sb (tot) ^a	As (tot) ^a	pH	TOC ^b	TIC ^c	Stot ^d	CEC ^e	BC ^f	acidity ^g	Feox ^h	Mnox ^h	Alox ^h
Sb (tot)	1,000											
As (tot)	0,786***	1,000										
pH	0,487*	0,271	1,000									
TOC	0,288	-0,163	0,122	1,000								
TIC	0,227	0,094	0,646*	-0,007	1,000							
Stot	0,800***	0,427	0,375	0,724**	0,007	1,000						
CEC	-0,064	-0,304	-0,349	0,668*	-0,549*	0,434	1,000					
BC	-0,005	-0,302	-0,175	0,662*	-0,283	0,479*	0,834***	1,000				
acidity	-0,109	-0,112	-0,377	0,248	-0,583*	0,090	0,599*	0,058	1,000			
Feox	0,874***	0,811***	0,314	0,078	0,143	0,630*	-0,098	-0,165	0,062	1,000		
Mnox	-0,136	-0,183	-0,071	0,149	-0,164	0,153	0,393	0,722**	-0,336	-0,205	1,000	
Alox	-0,126	-0,136	-0,205	0,175	-0,337	0,011	0,530*	0,065	0,865***	0,047	-0,350	1,000

Vysvětlivky: (hladina významnosti - p) * $p < 0,05$; ** $p < 0,001$; *** $p < 0,0001$

Tab. 3. Korelace fyzikálně-chemických parametrů zemědělské půdy; 19 vzorků. Použitá data v Příloze II. Tab. 2.

	Sb (tot) ^a	As (tot) ^a	pH	TOC ^b	TIC ^c	Stot ^d	CEC ^e	BC ^f	acidity ^g	Feox ^h	Mnox ^h	Al _{ox} ^h
Sb (tot)	1,000											
As (tot)	0,985***	1,000										
pH	0,681*	0,658*	1,000									
TOC	0,222	0,256	-0,245	1,000								
TIC	0,138	0,153	0,117	-0,037	1,000							
Stot	0,383	0,354	-0,037	0,782***	0,036	1,000						
CEC	0,188	0,256	-0,024	0,701**	0,175	0,404	1,000					
BC	0,345	0,420	0,165	0,670*	0,209	0,420	0,962***	1,000				
acidity	-0,559*	-0,580**	-0,682*	0,108	-0,113	-0,042	0,182	-0,094	1,000			
Feox	0,678*	0,645*	0,559*	0,274	-0,029	0,440	0,087	0,270	-0,657*	1,000		
Mnox	0,614*	0,632*	0,657*	0,159	0,250	0,152	0,305	0,514*	-0,740**	0,776***	1,000	
Al _{ox}	0,731**	0,751*	0,639*	0,315	0,262	0,362	0,276	0,496*	-0,779***	0,874***	0,889***	1,000

Vysvětlivky: (hladina významnosti - p) *p<0,05; **p<0,001; ***p<0,0001

^a Celkový obsah Sb, As v daném půdním horizontu [mg.kg⁻¹]

^b Celkový organický C [%]

^c Celkový anorganický uhlík [%]

^d Celkový obsah síry [%]

^e Kationtová výměnná kapacita [cmol(+)·kg⁻¹]

^f Suma bazických kationtů [cmol(+)·kg⁻¹]

^g Výměnná acidita [cmol(+)·kg⁻¹]

^h Oxalátové výměnné Fe, Mn, Al [g.kg⁻¹]

Tab. 4. Fyzikálně-chemická charakteristika půdních vzorků použitých ke korelacím uvedených v Příloze II. Tab. 1. - 3.

Vzorek	Hloubka [cm]	Popis	Sb (tot) ^a [mg.kg ⁻¹]	As (tot) ^a [mg.kg ⁻¹]	pH	TOC ^b [%]	TIC ^c [%]	Stot ^d [%]	CEC ^e [cmol(+). kg ⁻¹]	BC ^f [cmol(+). kg ⁻¹]	acidity ^g [cmol(+). kg ⁻¹]	Feox ^h [g.kg ⁻¹]	Mnox ^h [g.kg ⁻¹]	Alox ^h [g.kg ⁻¹]
P1A0	2-6 cm	lesní půda	378	33,0	4,18	48,3	0,05	0,22	15,9	15,7	0,21	2,7	0,45	0,80
P1A1	6-10 cm	lesní půda	1014	156	3,86	43,3	0,05	0,32	14,8	14,5	0,38	6,0	0,19	1,23
P1B	10-13 cm	lesní půda	1720	467	4,75	33,8	0,05	0,51	12,1	11,6	0,57	9,8	0,18	1,63
P1C	13-28 cm	lesní půda	133	216	3,89	2,76	0,05	0,03	5,43	5,18	0,25	4,2	0,79	1,45
P1CS	28-x cm	lesní půda	41,0	55,5	4,23	1,57	0,05	0,02	4,89	4,73	0,16	2,7	0,60	1,51
S1 1	1 - 3 cm	lesní půda	80,9	29,3	4,03	45,3	0,05	0,18	16,3	15,0	1,38	1,7	0,35	0,76
S1 2	3 - 7 cm	lesní půda	235	63,9	3,7	44,9	0,05	0,19	15,3	14,7	0,57	2,4	0,19	1,11
S1 3	7 - 9 cm	lesní půda	383	143	3,7	38,9	0,05	0,16	19,2	18,4	0,78	4,20	0,17	2,70
S1 4	9 - X cm	lesní půda	30,7	113	3,39	2,81	0,05	0,02	7,37	7,07	0,31	4,10	0,27	1,43
S3 1	1 - 3 cm	lesní půda	424	112	3,67	41,6	0,08	0,24	19,5	15,8	3,74	5,32	0,90	1,08
S3 2	3 - 6 cm	lesní půda	1017	385	3,45	36,5	0,06	0,38	21,3	12,4	8,90	8,82	0,31	1,46
S3 3	6 - 9 cm	lesní půda	718	253	3,40	30,6	0,06	0,19	27,5	15,3	12,2	4,94	0,22	2,97
S3 4	9 - X cm	lesní půda	95,9	291	3,50	1,68	0,05	0,02	6,46	4,29	2,17	2,56	0,19	1,24
S6 1	0 - 2 cm	lesní půda	141	41,6	3,46	42,6	0,06	0,28	40,4	39,1	1,29	1,91	2,18	0,99
S6 2	2 - 5 cm	lesní půda	205	45,9	3,62	40,3	0,05	0,26	33,5	33,3	0,21	2,74	1,50	1,45
S6 3	5 - X cm	lesní půda	93,4	102	3,63	7,89	0,05	0,07	8,47	8,26	0,21	1,96	0,28	1,10
S8 1	4 - 7,5 cm	lesní půda	13,7	9,16	3,52	48,6	0,05	0,21	29,3	16,6	12,7	1,47	0,16	2,76
S8 2	7,5 - 11 cm	lesní půda	35,4	17,8	3,69	46,2	0,05	0,21	36,2	17,6	18,7	2,72	0,09	5,34
S8 3	11 - 14 cm	lesní půda	40,5	34,7	3,50	27,1	0,05	0,14	31,2	14,8	16,4	5,04	0,03	4,32
S8 4	14 - X cm	lesní půda	4,86	18,3	3,41	2,4	0,05	0,02	11,0	6,97	4,08	2,28	0,05	1,26
P2A	0-5 cm	polní půda	104	159	5,09	3,38	<0,05	0,04	5,15	5,08	0,07	3,94	1,10	1,45
P2B1	5-10 cm	polní půda	110	173	5,6	2,82	<0,05	0,04	5,42	5,38	0,03	4,58	1,34	1,52
P2B2	10-15 cm	polní půda	109	170	5,76	2,32	<0,05	0,04	7,51	7,50	0,01	4,70	1,28	1,54
P2C	15-x cm	polní půda	22,8	26,7	5,29	0,71	<0,05	<0,02	4,99	4,94	0,05	4,78	1,76	1,42
S2 1	1 - 5 cm	zemědělská půda	25,4	60,4	4,53	5,02	<0,05	0,03	10,8	9,67	1,17	2,23	0,94	0,95
S2 2	5 - 10 cm	zemědělská půda	26,3	67,6	4,39	2,68	<0,05	0,03	6,40	6,32	0,08	2,40	1,12	1,07
S2 3	10 - 20 cm	zemědělská půda	15,1	43,3	4,44	1,68	<0,05	<0,02	5,37	5,30	0,07	2,35	0,87	0,92
S2 4	20 - X cm	zemědělská půda	3,12	17,4	4,60	0,35	<0,05	<0,02	5,20	4,03	1,16	1,43	0,19	0,46

Vzorek	Hloubka [cm]	Popis	Sb (tot) ^a [mg.kg ⁻¹]	As (tot) ^a [mg.kg ⁻¹]	pH	TOC ^b %	TIC ^c %	Stot ^d %	CEC ^e [cmol(+) . kg ⁻¹]	BC ^f [cmol(+) . kg ⁻¹]	acidity ^g [cmol(+) . kg ⁻¹]	Feox ^h [g.kg ⁻¹]	Mnox ^h [g.kg ⁻¹]	Alox ^h [g.kg ⁻¹]
S4 1	1 - 6 cm	zemědělská půda	56,8	97,9	5,14	1,97	0,09	0,03	7,38	7,12	0,26	2,54	1,35	1,45
S4 2	6 - 13 cm	zemědělská půda	55,8	100	5,32	1,79	0,05	0,02	6,96	6,80	0,16	2,61	1,21	1,20
S4 3	13 - 20 cm	zemědělská půda	54,4	99,4	5,60	1,69	<0,05	0,02	7,68	7,49	0,19	2,60	1,36	1,32
S4 4	20 - X cm	zemědělská půda	24,7	42,5	5,62	0,88	<0,05	<0,02	5,00	4,92	0,08	1,80	0,84	0,87
S5 1	1 - 5 cm	zemědělská půda	16,5	21,0	4,15	4,07	<0,05	0,05	8,14	7,03	1,10	1,66	0,47	0,57
S5 2	5 - 12 cm	zemědělská půda	18,8	29,9	4,16	1,85	<0,05	0,02	5,73	4,61	1,12	1,71	0,47	0,52
S5 3	12 - 19 cm	zemědělská půda	19,4	32,7	4,51	1,51	<0,05	0,02	5,26	4,18	1,08	1,81	0,57	0,56
S5 4	19 - X cm	zemědělská půda	3,93	4,33	4,72	0,29	<0,05	<0,02	4,03	2,99	1,05	0,56	0,20	0,09
S7 1	1 - 6 cm	zemědělská půda	10,1	23,4	4,66	4,38	<0,05	0,05	7,08	6,50	0,58	3,62	0,96	1,19
S7 2	6 - 11 cm	zemědělská půda	9,76	23,0	4,43	2,66	<0,05	0,03	5,17	4,67	0,50	2,84	0,48	1,09
S7 3	11 - X cm	zemědělská půda	5,06	12,6	4,84	1,2	<0,05	<0,02	3,47	3,15	0,32	2,24	0,51	0,75

Poznámka: data jsou získána z vlastního měření, vzorky začínající P1 a P2, ostatní data půdních vzorků jsou získány z Vaněk (2003), případně doměřeny Vojtěchem Etlírem (2006).

^a Celkový obsah Sb, As v daném půdním horizontu [mg.kg⁻¹]

^b Celkový organický C [%]

^c Celkový anorganický uhlík [%]

^d Celkový obsah síry [%]

^e Kationtová výměnná kapacita [cmol(+).kg⁻¹]

^f Suma bazických kationtů [cmol(+).kg⁻¹]

^g Výměnná acidita [cmol(+).kg⁻¹]

^h Oxalátové výměnné Fe, Mn, Al [g.kg⁻¹]

Tab. 5. Koncentrace Ca, Mn, Fe, Al, Sb a As jednotlivých frakcí SEA.

Vzorek	Frakce	Ca	Mn	Fe	Al	Sb	As
		[mg.kg ⁻¹]	[mg.kg ⁻¹]	[mg.kg ⁻¹]	[mg.kg ⁻¹]	[mg.kg ⁻¹]	[mg.kg ⁻¹]
P1A0	1	2584	244	13,9	54,6	3,50	1,61
P1A1	1	1998	180	40,5	98,5	15,0	14,6
P1B	1	1376	127	42,0	149	32,5	44,6
P1C	1	66,6	50,0	22,0	282	4,50	2,62
P1CS	1	76,4	77,5	4,57	299	1,38	0,18
P2A	1	1069	61,3	0,77	13,0	2,94	1,89
P2B1	1	1185	24,9	0,58	5,05	3,90	2,17
P2B2	1	1383	20,5	0,51	7,31	4,06	1,84
P2C	1	933	49,1	0,63	38,5	1,16	0,13
P1A0	2	523	114,6	13,2	37,8	2,86	1,35
P1A1	2	316	38,8	36,6	40,7	15,4	11,7
P1B	2	196	24,9	68,7	52,4	37,0	55,1
P1C	2	nd	14,6	29,4	45,8	6,34	34,3
P1CS	2	nd	20,8	12,0	31,7	2,09	6,78
P2A	2	68,9	17,7	5,13	26,2	3,62	11,5
P2B1	2	132	12,2	8,09	26,5	4,82	13,8
P2B2	2	144	12,8	9,39	21,8	5,24	14,3
P2C	2	64,2	16,7	4,03	21,5	1,61	2,42
P1A0	3	nd	146	2394	733	38,0	12,6
P1A1	3	1,45	59,5	4799	1220	179	77,3
P1B	3	nd	25,7	7814	1566	365	233,8
P1C	3	nd	805	5413	1483	104	165,4
P1CS	3	nd	676	3609	1456	32,5	39,8
P2A	3	nd	1201	3888	1657	103	125,6
P2B1	3	nd	1253	4564	1897	128	145,7
P2B2	3	nd	1329	4469	1787	121	142,5
P2C	3	nd	1930	4424	1735	26,8	18,3
P1A0	4	7,71	11,2	488	83,0	30,8	4,60
P1A1	4	8,35	11,3	1524	131	93,2	13,8
P1B	4	4,19	27,3	3052	196	161	31,1
P1C	4	2,58	34,4	2626	305	11,3	11,1
P1CS	4	nd	16,3	3435	470	5,15	4,23
P2A	4	nd	42,9	3250	452	13,3	11,0
P2B1	4	nd	34,8	3687	555	20,8	11,8
P2B2	4	nd	46,5	3811	558	15,1	11,
P2C	4	0,43	29,7	3682	591	3,27	2,59
P1A0	5	939	27,9	1131	947	644	9,84
P1A1	5	680	30,9	1415	985	1205	27,3
P1B	5	488	88,0	2885	1814	1594	74,5
P1C	5	153	149	8483	6794	7,03	6,07
P1CS	5	206	88,7	11261	8754	2,51	1,39
P2A	5	395	127	8036	7478	12,5	4,18
P2B1	5	865	126	7203	6743	2,67	4,16
P2B2	5	575	140	7648	7031	11,4	4,88
P2C	5	143	72,0	7983	8113	0,76	0,65

Vysvětlivky: nd – nedekováno danou analytickou metodou.

Tab. 6. Korelace mezi Ca, Mn, Fe, Al, Sb a As jednotlivých frakcí SEA; (9 vzorků, jednotlivě zkoumané půdní horizonty), zpracovávané hodnoty jsou uvedeny v Příloze II. Tab. 5

Frakce 1		Ca	Mn	Fe	Al	Sb	As
Ca		1,000					
Mn		0,717*	1,000				
Fe		0,274	0,571	1,000			
Al		-0,634	0,035	0,343	1,000		
Sb		0,256	0,331	0,839*	0,114	1,000	
As		0,208	0,294	0,792*	0,127	0,993***	1,000

Frakce 3		Ca	Mn	Fe	Al	Sb	As
Ca		1,000					
Mn		-0,434	1,000				
Fe		0,051	-0,209	1,000			
Al		-0,302	0,708*	0,402	1,000		
Sb		0,205	-0,502	0,878*	0,155	1,000	
As		-0,148	-0,157	0,815*	0,468	0,805*	1,000

Frakce 5		Ca	Mn	Fe	Al	Sb	As
Ca		1,000					
Mn		-0,356	1,000				
Fe		-0,674*	0,689*	1,000			
Al		-0,624	0,681*	0,976***	1,000		
Sb		0,338	-0,577	-0,819*	-0,877*	1,000	
As		0,139	-0,242	-0,580	-0,651	0,907**	1,000

Frakce 2		Ca	Mn	Fe	Al	Sb	As
Ca		1,000					
Mn		0,887*	1,000				
Fe		0,177	0,008	1,000			
Al		0,263	0,256	0,887*	1,000		
Sb		0,175	-0,066	0,954***	0,733*	1,000	
As		-0,182	-0,304	0,856*	0,735*	0,838*	1,000

Frakce 4		Ca	Mn	Fe	Al	Sb	As
Ca		1,000					
Mn		-0,734*	1,000				
Fe		-0,918**	0,716*	1,000			
Al		-0,937**	0,670*	0,891*	1,000		
Sb		0,555	-0,298	-0,249	-0,613	1,000	
As		0,207	0,145	0,075	-0,348	0,878*	1,000

Vysvětlivky: (hladina významnosti - p) * $p < 0,05$; ** $p < 0,001$; *** $p < 0,0001$

