

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Geologie



Karel Raus

Biodostupnost arzenů v důlních haldách na Kaňku u Kutné Hory
Bioavailability of arsenic in the mine waste in Kaňk near Kutná Hora

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce
doc. Mgr. Petr Drahoš, Ph.D.

Praha, 2016

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 31. 8. 2016

Podpis

Abstrakt:

Předešlé studie ukazují, že relativní biodostupnost arzenu (RBA) v důlních odpadech je téměř vždy nižší než 100%. V odebraných vzorcích prachů ze silnic, půd a hald na Kaňku u Kutné Hory se obsahy arzenu pohybovaly mezi 87 a 15500 mg.kg⁻¹, přičemž biodosažitelné množství As získané metodou SBRC-G bylo výrazně nižší (6-795 mg.kg⁻¹). Zásadním faktorem ovlivňujícím biodosažitelnost As je pH vzorku a rozpustnost minerálních fází, které jsou v daném prostředí stabilní. Ačkoliv byly nejvyšší koncentrace arzenu nalezeny u vzorků hald s kyselým pH (9250-15500 mg.kg⁻¹), procentuální biodosažitelnost As byla nejnižší (5,1 ± 1,3%) vlivem přítomnosti málo rozpustných As sulfidů a Fe-arzeničnanů. V neutrálním prostředí dochází k alteraci těchto fází a následně ke zvýšení procentuální biodosažitelnosti arzenu u vzorků půd (8,2 ± 2,6%) a prachů (7,5 ± 2,6%). Z mineralogické a chemické analýzy vzorků vyplývá, že hlavním zdrojem znečištění arzenem na Kaňku jsou historické haldy. Zohledněním biodostupnosti při posuzování míry znečištění dané lokality lze získat přesnější představu o závažnosti rizik, avšak přepočítání biodosažitelnosti arzenu na RBA je stále problematické.

Summary:

Arsenic relative bioavailability (RBA) in mine wastes is always lower than 100%. Total concentration of As at Kaňk varied between 87 and 15500 mg.kg⁻¹ in collected samples of road dust, urban soil and mine waste, however the bioaccessible amount of arsenic obtained with SRBC-G method was much lower (6-795 mg.kg⁻¹). Crucial factors influencing arsenic bioaccessibility are pH value and solubility of mineral phases which are stable under given conditions of the sample. Although the highest total As concentrations were found in the mine wastes (9250-15500 mg.kg⁻¹), these samples displayed the lowest As bioaccessibilities (5,1 ± 1,3%). This is probably due to the prevalence of poorly soluble Fe-arsenates and As-sulfides in the low-pH mine wastes. In the near-neutral samples of road dust and urban soil the As bioaccessibility showed slightly higher values (7,5 ± 2,6%; 8,2 ± 2,6% respectively). From the chemistry and mineralogy of the samples it is possible to recognize the mine wastes as the main source of As contamination in soil and road dust at the Kaňk village. The bioaccessibility of arsenic and other pollutants from the specific site provides more accurate data for the health risk assessment, although the valid in vivo/in vitro comparison doesn't seem to be revealed.

OBSAH

1. Úvod.....	1
2. Teoretická část.....	3
2.1 Problematika biodostupnosti a stanovení rizikovosti důlních odpadů	3
2.1.1 Vyhlášky a kritéria	3
2.1.2 Stanovení míry rizika	4
2.1.3 Biodostupnost arzenu a její vliv na stanovení míry rizika.....	5
2.2 Stanovení biodostupnosti arzenu.....	6
2.2.1 Používané metody a postupy pro stanovení biodostupnosti As.....	6
2.2.2 In vivo/in vitro vztahy a korelace.....	8
2.3 Závislost zjištěných RBA/IVBA hodnot na použitých metodách a dalších faktorech.....	9
2.3.1 Faktory ovlivňující hodnoty RBA/IVBA	9
2.3.2 Srovnání in vitro metod a jejich schopnosti predikce RBA	9
3. Experimentální část.....	12
3.1 Geologická a geografická situace zájmového území.....	12
3.1.1 Stručná historie těžby na Kaňku a v okolí Kutné Hory.....	12
3.1.2 Aktuální situace na Kaňku.....	12
3.2 Metodika.....	14
3.3 Výsledky.....	17
3.3.1 Chemické složení vzorků	17
3.3.2 Mineralogie	19
3.3.3 Biosazítelnost a predikce biodostupnosti	21
3.3.4 Úroveň znečištění vzorků podle metod MŽP	24
4. Diskuze.....	26
5. Závěr.....	27
6. Seznam literatury.....	28

Seznam obrázků

Obr. 1. Historické haldy v okolí Kaňku (Inventarizace úložných míst, ČGS 2016)

Obr. 2. Místa odběru vzorků prachů, půd a hald na Kaňku u Kutné Hory

Obr. 3. Snímky vybraných zrn ze vzorků prachů (vzorky 3 a 5) z SEM/EDS

Obr. 4. Snímky vybraných zrn ze vzorků půd (vzorky 7 a 9) z SEM/EDS

Obr. 5. Snímky vybraných zrn ze vzorků hald (vzorky 12 a 16) z SEM/EDS

Seznam tabulek

Tab. 1. Limitní koncentrace pro studované prvky v jednotlivých právních pramenech

Tab. 2. Klíčové fyzikálně-chemické podmínky pro vybrané in vitro metody (Basta a Juhasz 2014)

Tab. 3. Přehled lineárně regresních modelů pro jednotlivé in vitro metody

Tab. 4. Výsledky pH měření, extrakce celkového arzenu a TC/TS analýzy

Tab. 5. Porovnání certifikovaných koncentrací NIST standardu s výsledkem analýzy

Tab. 6. Hlavní minerální fáze identifikované pomocí RTG analýzy

Tab. 7. Biodosažitelnost studovaných prvků získaná SBRC metodou

Tab. 8. Predikce RBA hodnot z naměřených IVBA hodnot s využitím korelačních vztahů popsaných v Tab. 3

Tab. 9. Obsahy sledovaných prvků v porovnání s limity a indikátory znečištění zemin

Tab. 10. Biodosažitelné množství prvků získané metodou SBRC a porovnání s kritérii znečištění zemin

Seznam zkratk

BSA – Hovězí sérum albumin (Bovine Serum Albumin)

ČGS – Česká geologická služba

DIN – The German standard bioaccessibility methodology

HFO – Hydratované (hydr)oxidy trojmocného železa

IVBA – Relativní biodosažitelnost (in vitro relative bioaccessibility)

ICP-EOS – Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

ICDD – Mezinárodní centrum pro difrakční data (The International Centre for Diffraction Data)

IVG – In vitro gastrointestinal method

IVIVC – In vivo in vitro srovnání (In vivo in vitro comparison)

MŽP – Ministerstvo životního prostředí

NIST - Národní institut standardů a technologie (National Institute of Standards and Technology)

PBET – In vitro physiologically based extraction test

PřF UK – Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze

RBA – Relativní biodostupnost (relative bioavailability)

SBRC – The solubility bioaccessibility research consortium method

SEM/EDS – Skenovací elektronový mikroskop/Energiově disperzní spektrometr

TC – Celkový uhlík

TIC – Celkový anorganický uhlík

TOC – Celkový organický uhlík

TS – Celkový obsah síry

UBM – The unified bioaccessibility research group of Europe method

USEPA – Americká agentura ochrany životního prostředí (U.S. Environmental Protection Agency)

ZPF – Zemědělský půdní fond

1. ÚVOD

Těžba a zpracování rud mají na území České republiky bohatou historii sahající daleko do středověku. Odpady vzniklé při této činnosti jsou charakteristické zvýšenými obsahy prvků, které mohou být v určité koncentraci škodlivé pro lidské zdraví a životní prostředí. Ve stříbrnosných rudách kutnohorského rudního revíru se jako vedlejší prvek vyskytoval především arzen, který se nyní nachází ve vysokých koncentracích v materiálu historických hald a odvalů zejména na území obce Kaňk u Kutné Hory. Vlivem eroze a antropogenních faktorů dochází k roznášení kontaminovaného materiálu z hald, které byly po celá staletí ponechány nezakryté a opuštěné. Jejich přítomnost a prostorové rozmístění na území obce představuje i v současné době potenciální riziko pro značné množství místních obyvatel. Tato environmentální zátěž je nyní intenzivně diskutována nejen v odborných kruzích, ale také na úředních místech. V posledních letech bylo místními úřady vydáno několik vyhlášek omezujících stavební činnost, manipulaci se zeminami či jen pohyb v okolí hald.

Částice s arzenem se mohou do lidského organismu dostat náhodným požitím nebo vdechnutím. Jejich částečným rozpuštěním v trávicím ústrojí se podíl arzenu stává pro tělo biodosažitelným, z něž se část do organismu vstřebá a stává se tak biodostupnou. Biodostupnost arzenu je ovlivněna řadou faktorů, které mohou souviset např. s fyzikálně chemickými a mineralogickými vlastnostmi fází, ve kterých je arzen přítomen. Správný odhad biodostupnosti nebo biodosažitelnosti As a dalších prvků tak může poskytovat přesnější informace při určení míry rizika dané lokality pro lidské zdraví a může mít zásadní dopad na stanovení environmentálních rizik.

Cíli této práce jsou rešeršním způsobem shrnout známé výsledky o biodostupnosti arzenu z odborných článků; dále pomocí in vitro experimentu určit biodosažitelnost arzenu a dalších kontaminantů ve vzorkách prachů ze silnic, půd a hald z Kaňku u Kutné Hory, pokusit se nalézt souvislosti mezi chemickými a mineralogickými vlastnostmi vzorků a hodnotami biodosažitelnosti a následně porovnat biodosažitelné množství prvků s normami pro určení míry kontaminace zemin podle vyhlášek MŽP.

Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval doc. Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D. za metodické vedení a cenné rady při vypracování této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval RNDr. Janu Rohovcovi, Ph.D. a Mgr. Noemi Mészárosové za jejich ochotu a pomoc při získání analytických dat. Lence Jílkové a Ing. Věře Vonáskové z Centrálních laboratoří geol. sekce PřF UK děkuji za chemické analýzy. Práce byla financována projektem Grantové agentury ČR (13-01706J).

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Problematika biodostupnosti a stanovení rizikovosti důlních odpadů

Důlní odpady se vlivem bohaté historie dobývání na našem vyskytují na mnoha místech ČR. Jejich složení je odvozeno od charakteru materiálu a způsobu dobývání, a v mnoha případech může být zdrojem nežádoucích chemických látek pro své okolí.

2.1.1 Vyhlášky a kritéria

V současné době existuje v České republice několik vyhlášek, nařízení a metodických postupů, kterými se lze řídit při posuzování úrovně znečištění zemín. Jejich aplikace většinou závisí na účelu prováděných průzkumů, typu analyzovaných zemín a širších souvislostech souvisejících s danou lokalitou. Stručný přehled rizikových limitů je uveden v Tab. 1.

Tab. 1. Limitní koncentrace pro studované prvky v jednotlivých právních pramenech

Ukazatel	Kritéria znečištění zemín, podzemní vody a půdního vzduchu dle metodického pokynu MŽP ze dne 31. 7. 1996						Vyhláška č.13/1994 Sb. limity ukazatelů znečištění půd náležících do ZPF		Vyhláška č. 369/2004 Sb. - Příloha 9: Rizikové geofaktory		Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění 1/2014	
	A	B	C-obyt.	C-rekr.	C-prům.	C-všest.	Rozklad lučavkou královskou (mg.kg ⁻¹)	Výluh 2M HNO ₃ (mg.kg ⁻¹)	Primární horniny	Produkty zvětrávání	Průmyslově využívané území	Ostatní plochy
	mg.kg ⁻¹ sušiny						ostatní půdy	ostatní půdy	mg.kg ⁻¹ sušiny		mg.kg ⁻¹ sušiny	
As	30	65	70	100	140	55	30	4,5			2,4	0,61
Cu	70	500	600	1000	1500	190	100	50	150	200	41000	3100
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	720000	55000
Pb	80	250	300	500	800	300	140	70	45	300	800	400
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	150	1500	2500	3000	5000	720	200	100	230	800	310000	23000

Kritéria znečištění zemín, podzemní vody a půdního vzduchu - metodický pokyn MŽP z 31. 7. 1996

Zeminami se v tomto případě rozumí horniny, zeminy a antropogenní navážky. Kritériím uvedeným v tomto metodickém pokynu by měly vyhovovat zejména sanačně rekultivační materiály s přihlédnutím k cílovému využití dané lokality. Je však možno ho použít též k posouzení znečištění zemín, podzemní vody a půdního vzduchu. V metodickém pokynu jsou uvedeny tři limitní kategorie, které ustanovují limitní koncentrace uvedených chemických látek v zemině. Kritéria A odpovídají přibližně přirozeným obsahům sledovaných látek v přírodě. Kritéria B jsou uměle zavedená a jsou výsledkem přibližně aritmetického průměru kritérií A a C. Kritéria C vznikla při zohlednění fyzikálně-chemických, toxikologických, ekotoxikologických a dalších vlastností kontaminantů. Kritéria C jsou rozdílná pro různá využití daných lokalit (průmyslové, rekreační, obytné a všestranné). Míra překročení kritérií C by se měla dále posoudit rizikovou analýzou.

Vyhláška č. 13/1994 Sb. – Limity ukazatelů znečištění půd náležících do zemědělského půdního fondu

Tato vyhláška stanovuje především koncentrace rizikových prvků v půdách, které spadají do zemědělského půdního fondu. Tyto obsahy platí pro směsné vzorky vysušené na vzduchu získané z horní vrstvy minerálních půd v mocnosti do 0,25 m. Ze všech ostatních vyhlášek jsou tato kritéria nejprísnejší, jelikož se jedná o posuzování půd sloužících k zemědělským účelům. Při posuzování míry kontaminace např. důlních odpadů, které takto využívány nejsou, je toto kritérium bezpředmětné.

Vyhláška č. 369/2004 Sb. o projektování, provádění a vyhodnocování geologických prací, oznamování rizikových geofaktorů a o postupu při výpočtu zásob výhradních ložisek

V této vyhlášce jsou uvedeny rizikové nebo nadlimitní koncentrace vybraných látek přírodního původu v podzemních vodách a v horninách a v produktech jejich zvětrávání. Za rizikové geofaktory se zde považují celkové obsahy vybraných prvků zjištěné v horninovém prostředí a v produktech jejich chemického nebo mechanického zvětrávání, pokud překročí daná kritéria. Za rizikový geofaktor se však nepovažují v případech, kdy jsou koncentrace způsobeny antropogenním znečištěním nebo pokud došlo k selektivnímu druhotnému obohacení uvedených prvků v analyzované frakci.

Metodický pokyn MŽP 1/2014 – Indikátory znečištění

Tento metodický pokyn slouží k indikativnímu posuzování úrovně znečištění zemin, podzemní vody a půdního vzduchu zejména na antropogenně znečištěných lokalitách a má sloužit ke zlepšení možností posuzování úrovně kontaminací. Hodnoty indikátorů jsou převzaty z Americké agentury ochrany životního prostředí (USEPA). Na základě porovnání výsledků průzkumných prací s indikátory znečištění je možno rozhodnout o nezbytnosti dalších kroků vedoucích k řešení problematiky kontaminace na dané lokalitě.

V praxi jsou pro stanovení rizik důlních odpadů a úložných míst nejvíce využívána kritéria dle metodického pokynu MŽP ze dne 31. 7. 1996 (Čížek a kol. 2012), eventuálně též indikátory znečištění dle metodického pokynu MŽP 1/2014 (Čížek a kol. 2015).

2.1.2 Stanovení míry rizika

Všeobecné principy pro analýzu rizik jsou uvedeny v Metodickém pokynu MŽP pro analýzu rizik kontaminovaného území ze září 2005. Analýzu rizik je zde doporučeno zpracovat v případech, kdy existuje podezření na existenci závažného ohrožení lidského zdraví či jednotlivých složek životního prostředí, avšak nelze jednoznačně rozhodnout o nápravných opatřeních na základě prokázání porušení legislativních norem. V takových případech se analýza rizik stává rozhodujícím odborným podkladem pro eliminaci rizik. Jako možné expoziční cesty při kontaktu s kontaminovanou zemínou jsou zde definovány náhodná ingesce zemin nebo prachu a dermální kontakt.

Náhodná ingesce zemin nebo prachu je vypočítána podle vzorce (1). Při výpočtu je uvažováno především, zda se jedná o dospělého člověka nebo dítě, délka expozice a obsah kontaminantu v zemině.

$$CDI = \frac{(CS)(IR)(CF)(FI)(EF)(ED)}{(BW)(AT)} \quad (1)$$

CDI = chronický denní příjem ($\text{mg} \cdot \text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$), CS = koncentrace kontaminantu v zemině ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), IR = množství požití zemin za den ($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$), CF = konverzní převodní faktor pro přepočtení jednotek kg a mg ($10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1}$), FI = podíl požití zemin z kontaminovaných zdrojů (0 – 1, bezrozměrné), EF = frekvence expozice ($\text{d} \cdot \text{rok}^{-1}$), ED = trvání expozice (rok), BW = váha těla (kg), AT = průměrný čas (časový úsek, na který je vystavení vztahováno – dny)

Dalším možným expozičním scénářem je dermální kontakt se zeminou (vzorec 2). Zde lze uvažovat průměrnou denní nebo celoživotně absorbovanou dávku. Obvykle je předpokládán kontakt s odkrytými částmi těla, tedy povrch v průměru 5700 cm². Dále je nutné mimo koncentraci kontaminantu v zemině uvažovat také adhezenční faktor a dermální absorpční faktor daného materiálu.

$$ADD/LADD = \frac{(CS)(CF)(SA)(ABS_d)(EF)(ED)}{(BW)(AT)} \quad (2)$$

ADD/LADD = průměrná denní/celoživotní denní absorbovaná dávka (mg.kg⁻¹.den⁻¹), CS = koncentrace kontaminantu v zemině (mg.kg⁻¹), CF = konverzní faktor pro přepočítání kg a mg (10⁻⁶ kg.mg⁻¹), SA = exponovaný povrch kůže (cm².den⁻¹ eventuálně cm².případ⁻¹), AF = adhezenční faktor specifický podle typu zeminy a exponované části těla (mg.cm⁻²), ABS_d = dermální absorpční faktor (0 až 1, bezrozměrný), EF = frekvence expozice (den.rok⁻¹ eventuálně případ.rok⁻¹), ED = trvání expozice (rok), BW = váha těla (kg), AT = doba průměrování (den)

V případě překročení závažných legislativních limitů není potřebné počítat jednotlivé expoziční scénáře pro potenciálně přijaté dávky. Důvodem nápravných opatření je v tomto případě dosažení souladu s platnou právní normou.

2.1.3 Biodostupnost arzenu a její vliv na stanovení míry rizika

Ve většině zemí, kde jsou v půdě či v pevném důlním odpadu přítomny vysoké obsahy arzenu, jsou přijímány různé druhy nápravných opatření, které mají za úkol snížit riziko kontaminace okolního prostředí. Tato nápravná opatření vyplývají ze studií, které na základě analýz vzorků půdy či důlního odpadu, vody, rostlin a někdy i polévacích částic ze vzduchu určují míru kontaminace a míru nutného zabezpečení pro ochranu lidí a životního prostředí. Jelikož se ale arzen v důlních odpadech a půdách většinou vyskytuje v různých sloučeninách, které mají rozdílné chemické vlastnosti, nelze míru rizika stanovit pouze na základě celkového obsahu arzenu ve vzorku. V první řadě je potřeba určit toxicitu přítomného arzenu, potažmo určit chemické vlastnosti a reaktivitu sloučenin, ve kterých se vyskytuje (Meunier a kol. 2010), a kvantifikovat možný příjem arzenu u lidí v bezprostřední blízkosti postižené oblasti. Nejčastější expoziční cestou je náhodné vdechnutí prachu nesoucího kontaminované částice (Rodríguez a kol. 1999), respektive příjem kontaminované potravy (Basta a Juhasz 2014). Podle Ruby a kol. (1999) se určité množství kontaminantu rozpouštěním v trávicím traktu stává pro tělo biodostupné. Z něj se část vstřebává do krevního oběhu a stává se pro tělo biodostupnou. Nejcitlivější cílovou skupinou jsou děti, které mohou přicházet nevědomky do styku s kontaminovanou půdou, a může pak docházet k vdechnutí či požití částic půdy.

Při použití vzorce (1) se předpokládá, že všechny pozřené arzeny jsou vstřebány do organismu. Chemická rozpustnost některých fází arzenu je však velmi rozdílná (např. As₂S₃ má rozpustnost 0,005 g.l⁻¹, zatímco rozpustnost As₂O₃ je 37 g.l⁻¹). Je tedy zřejmé, že všechny fáze arzenu se v lidském těle nebudou rozpouštět ve stejné míře i rychlosti a množství vstřebeného arzenu bude proto velmi rozdílné. Zvýšená míra rizika je spjata s takovými formami arzenu, které se v trávicím traktu rozpustí a lidské tělo je pak dokáže vstřebat, tzn., jsou pro lidské tělo dostupné. Relativní biodostupnost je poměr mezi množstvím vstřebeným a množstvím přijaté látky. Vzorec (3) pro celkový denní příjem arzenu upravený o hodnotu relativní biodostupnosti (RBA) tak dává přesnější informaci o skutečném množství přijatého kontaminantu, který je do těla vstřebán.

$$CDI = \frac{(CS)(IR)(CF)(FI)(EF)(ED)(RBA)}{(BW)(AT)} \quad (3)$$

Relativní biodostupnost je důležitou součástí výpočtu celkového denního příjmu proto, že je její hodnota obvykle nižší než 100 % (Rodriguez a kol. 1999, Juhasz a kol. 2007, Brandham a kol. 2011, Denys a kol. 2012). Ve výzkumných pracích těchto autorů je hodnota RBA pro zkoumané kontaminované půdy ve většině případů nižší než 50 %.

V konzervativním pojetí je hodnota RBA brána jako 100%, tedy veškerý přijatý kontaminant se v těle také rozpustí. To ale může vést ke zbytečnému nadhodnocování míry rizika pro dané kontaminované oblasti a s tím spojené vysoké náklady na nápravná opatření. V těchto souvislostech USEPA (2012) upustila od konzervativního pojetí a snížila hodnotu RBA při výpočtech rizik na 60%.

2.2 Stanovení biodostupnosti arzenu

Jak již bylo naznačeno v předchozích kapitolách, zvýšené obsahy arzenu v půdách mohou představovat problém pro životní prostředí i zdraví lidí. Klíčovou roli ale v tomto problému hrají chemické vlastnosti sloučenin arzenu a podmínky, ve kterých se arzen na daném místě vyskytuje. Je tedy proto potřeba ke každému kontaminovanému místu přistupovat individuálně. Jako jeden z klíčových kroků pro stanovení konečné míry rizika pro danou oblast se ukázal výpočet tzv. biodostupnosti arzenu, která by měla přímo kvantifikovat procentuální množství celkového arzenu, který může být pro okolní prostředí toxický. Tento výpočet je ale poměrně problematický a závisí na množství faktorů.

2.2.1 Používané metody a postupy pro stanovení biodostupnosti As

Zjišťování biodostupnosti arzenu lze množstvím různých metod, z nichž některé se stále vyvíjí. Celkově se dělí na dva základní přístupy – in vivo metody a in vitro metody. In vivo metody, tedy metody prováděné „na živo“, zjišťují hodnotu biodostupnosti arzenu přímým způsobem na živých zvířatech. V tomto případě se zjištěná veličina označuje jako relativní biodostupnost (zkratka RBA – relative bioavailability) a určuje poměr mezi množstvím látky, která se v organismu rozpustí a vstřebá, a množstvím celkově přijaté látky (USEPA 1989). In vitro metody a modely určují biodostupnost na základě laboratorních pokusů, při kterých je snaha co nejpřesněji simulovat prostředí trávicího ústrojí. Zjištěná veličina se podle Basty a Juhasze (2014) označuje jako relativní biodosažitelnost (zkratka IVBA – in vitro relative bioaccessibility).

In vivo metody zjišťování RBA arzenu

In vivo metody pro stanovení množství biodostupného prvku v kontaminovaných půdách se používají zhruba od 90. let 20. století. Základ této metody je zřejmý, na základě pokusů na zvířatech vztáhnout zjištěné výsledky na člověka. Ve většině případů je zvířatům podán s jídlem vzorek kontaminované půdy o přesně známé hmotnosti a koncentraci toxického prvku a na základě analýz vzorků krve, moči a výkalů je vypočteno množství vstřebaného a vyloučeného kontaminantu.

Mezi nejčastější média používaná v in vivo experimentech patří psi, králíci, krysy, myši, prasata a opice. Problém ale může představovat mechanismus trávicího ústrojí, který je u krys, psů a zajíců jiný než u člověka. V tomto směru se jako vhodnější jeví laboratorní myši, které mají trávicí ústrojí podobnější člověku a zároveň jsou zdaleka nejlevnější variantou. Jako nejlepší se ale pro tyto účely ukázala prasata, která mají lidem podobný metabolismus arzenu a jeho vylučování, vývoj kostí a metabolismus minerálních látek. Selata jsou podobná dětem z hlediska mechanismu vstřebávání látek v trávicím ústrojí, tělesné hmotnosti a fyziologického stáří (Weis a La Velle 1991; Patterson a kol. 2008).

Ačkoliv tento metodický přístup vyvolává určité etické otázky a jeho velkou nevýhodou je ekonomická a časová náročnost, v současné době stále představuje nejpřesnější možný způsob stanovení RBA arzenu. I proto jsou méně nákladné in vitro metody vztahovány k výsledkům zjištěným in vivo modely (Basta a Juhasz 2014).

In vitro metody a modely zjišťování IVBA arzenu

Přestože in vivo metody poskytují poměrně spolehlivé výsledky pro stanovení RBA arzenu a dalších kontaminantů, stále větší důraz je kladen na zdokonalení in vitro metod. Jelikož je trávicí trakt v lidském těle velmi složitý a komplexní systém, snaží se většina in vitro metod napodobit alespoň klíčové parametry, které by mohly mít vliv na uvolnění kontaminantu z požití látky a na jeho vstřebání do organismu. Tyto metody se tedy snaží určit relativní množství látky (vzorec 4), které je potenciálně rozpustitelné v trávicím traktu, respektive biodosažitelné pro organismus.

$$As\ IVBA\ (\%) = \frac{\text{biodosažitelný } As\ (mg.kg^{-1})}{\text{celkový obsah } As\ (mg.kg^{-1})} \quad (4)$$

Ve spojení s in vitro metodami se tedy mluví o relativní biodosažitelnosti (IVBA), ze které je nadále potřeba výslednou hodnotu RBA vypočítat na základě korelačních vztahů (Basta a Juhasz 2014; Juhasz a kol. 2013).

In vitro metody a modely se dělí na gastrickou a intestinální fázi. Gastrická fáze se soustředí na simulaci žaludečního prostředí, intestinální část na simulaci prostředí v tenkém střevě. Obě tyto fáze ale musí uvažovat množství fyziologických faktorů, které mohou ovlivňovat rozpouštění sloučenin arzenu a jeho vstřebávání:

1. Důležitým faktorem pro rozpuštění chemických látek je pH prostředí, ve kterém se rozpouští. Většina látek se rozpouští už v žaludečním prostředí, proto má rozhodující vliv pH žaludku, které je u lidí 1,5 – 2,5 na lačno a při nasycení až 4 (Meunier 2011; Basta a Juhasz 2014).
2. Chemické složení roztoku, kterým se simuluje gastrointestinální prostředí. V závislosti na použité metodě mohou být roztoky poměrně jednoduché až velmi složité obsahující množství organických i anorganických komponent. Pro gastrickou fázi jsou ale téměř vždy základními složkami pepsin a glycin (Basta a Juhasz 2014).
3. Přítomnost jídla v trávicím ústrojí a také chemické složení potravy může ovlivňovat rozpustnost arzenu. Například lidská strava je poměrně bohatá na fosfáty, které mohou kompetitivně desorbovat arzen vázaný na Fe, Al a Mn oxidy z půd a tím zvyšovat obsah biodosažitelného arzenu (Rodriguez a kol. 2003; Basta a kol. 2007; Basta a Juhasz 2014).
4. Rychlost vyprazdňování žaludku a doba, za kterou projde potrava tenkým střevem.
5. Dalším faktorem je poměr pevné fáze (půdy) k žaludečním a trávicím šťávám. Tento poměr může mít vliv na kinetiku rozpouštění (Basta a Juhasz 2014). Při malém poměru pevná fáze/roztok mohou být hodnoty IVBA podle Ruby a kol. (1992) podhodnoceny, ačkoliv jiné studie (např. Hamel a kol. 1998) ukazují, že IVBA hodnoty pro kovy se příliš nemění při poměru pevná fáze/roztok od 1:100 až 1:5000 (g.ml⁻¹).
6. Vliv na rozpouštění arzenu má také redoxní potenciál. V žaludku a tenkém střevě jsou podmínky oxidační až mírně redukční, v tlustém střevě pak vlivem bakterií jsou podmínky výrazně redukční. Jelikož k rozpouštění sloučenin arzenu dochází hlavně v žaludku a jeho vstřebávání do organismu probíhá hlavně v tenkém střevě, redoxní potenciál ovlivňující biodosažitelnost je oxidační až mírně redukční (Basta a Juhasz 2014).

Přehled složení používaných roztoků a metod pro určení IVBA arzenu ve vzorkách ukazuje Tab. 2.

Tab. 2. Klíčové fyzikálně-chemické podmínky pro vybrané in vitro metody (Basta a Juhasz 2014)

Metoda	Gastrické podmínky				Intestinální podmínky				zdroj
	S:S poměr ^a	komponenty (g.l ⁻¹)	pH	čas (h)	S:S poměr ^a	komponenty (g.l ⁻¹)	pH	čas (h)	
IVG	1:150	10 g pepsinu, 8,77 g NaCl	1,8	1	1:150	0,56 g žluči, 0,56 g pankreatinu	6,1	2	Basta a kol. (2007)
SBRC	1:100	30,03 g glycinu	1,5	1	1:100	1,75 g žluči, 0,5 g pankreatinu	7,0	4	Kelley a kol. (2002)
PBET	1:100	1,25 g pepsinu, 0,5 g malátu sodného, 0,5 g citrátu sodného, 420 µl kyseliny mléčné, 500 µl kyseliny octové	2,5	1	1:100	1,75 g žluči, 0,5 g pankreatinu	7,0	4	Ruby a kol. (1996)
DIN	1:50	1 g pepsinu, 3 g mucinu, 2,9 g NaCl, 0,7 g KCl, 0,27 g KH ₂ PO ₄	2,0	2	1:100	0,9 g žluči, 9,0 g pankreatinu, 0,3 g trypsinu, 0,3 g močoviny, 0,3 g KCl, 0,5 g CaCl ₂ , 0,2 g MgCl ₂	7,5	6	Din (2000)
UBM	1:37,5	sliny (pH 6,5±0,5): 0,896 g KCl, 0,888 g NaH ₂ PO ₄ , 0,2 g KSCN, 0,57 g Na ₂ SO ₄ , 0,298 g NaCl, 1,8 ml 1 M NaOH, 0,2 g močoviny, 0,145 g amylázy, 0,05 g mucinu, 0,015 g kyseliny močové gastrická fáze (pH 0,9-1,0): 2,752 g NaCl, 0,266 g NaH ₂ PO ₄ , 0,824 g KCl, 0,4 g CaCl ₂ , 0,306 g NH ₄ Cl, 8 g močoviny, 3 ml 37% HCl, 0,65 g glukózy, 0,02 mg kyseliny glukuronové, 0,33 g glukózy monohydrochlorid, 1 g BSA ^b , 3 g mucinu, 1 g pepsinu	1,2	1	1:100	dvanácterníková fáze (pH 7,4±0,2): 7,012 g NaCl, 5,607 g NaHCO ₃ , 0,08 g KH ₂ PO ₄ , 0,564 mg KCl, 0,05 g MgCl ₂ , 0,18 ml 37% HCl, 0,1 g močoviny, 0,2 g CaCl ₂ , 1 g BSA, 3 g pankreatinu, 0,5 g lipázy žlučnicková fáze (pH 8,0±0,2): 5,259 g NaCl, 5,785 g NaHCO ₃ , 0,376 g KCl, 0,18 ml 37% HCl, 0,25 g močoviny, 0,222 g CaCl ₂ , 1,8 g BSA ^b , 6 g žluči	6,5	4	Wragg a kol. (2011)

^a – poměr pevná fáze/roztok

^b – Bovine Serum Albumin (hovězí sérový albumin)

2.2.2 In vivo/in vitro vztahy a korelace

Jak již bylo výše zmíněno, nejspolehlivější výsledky biodostupnosti poskytují in vivo metody. S ohledem na řadu obtíží, které tyto metody obnáší, je kladen stále větší důraz na zdokonalování in vitro metod. Výsledky získané z in vitro pokusů ale nejsou natolik spolehlivé a přesné, aby se daly ihned použít. Je potřeba nalézt kvantifikovatelný vztah mezi hodnotami IVBA a RBA. Tento vztah se také označuje jako IVIVC, tedy in vivo in vitro srovnání (z anglického in vivo in vitro comparison – USEPA 2007; Basta a Juhasz 2014).

Je tedy naprosto klíčové co nejpřesněji definovat IVIVC přepočít k pravdivému odhadu RBA hodnot z IVBA. Bez tohoto přepočtu a bez porovnání s in vivo modelem jsou in vitro data použitelná jen s velkou nepřesností. V ideálním případě by mohla existovat jednoduchá rovnice, do které by se zadaly IVBA hodnoty a výsledkem by byly RBA hodnoty (USEPA 2007). V současné době je proto důraz kladen na nalezení lineárně regresního modelu, který by věrně popisoval vztah mezi in vivo/in vitro výsledky experimentů a dal by se kdykoli spolehlivě použít pro predikci RBA (Juhasz a kol. 2013).

Kritéria pro správné a přesné určení IVIVC

Základním předpokladem získání přesného IVIVC je, aby výsledky z in vivo a in vitro pokusu měly mezi sebou velmi silnou statistickou závislost, tzn. hodnota korelačního koeficientu (r) musí být větší než 0,8 a zároveň směrnice přímky závislosti musí mít sklon mezi 0,8 a 1,2 (Basta a Juhasz 2014). Získané hodnoty musí být spolehlivé tak, aby se opakovaný pokus se stejnými vzorky v jedné laboratoři nelišil o více než 10%, zjištěné výsledky v různých laboratořích by se neměly lišit o více než 20% (Basta a Juhasz 2014; Juhasz a kol. 2013).

2.3 Závislost zjištěných RBA/IVBA hodnot na použitých metodách a dalších faktorech

V současné době stále není pevně stanoven přesný postup pro určení RBA pomocí in vitro metod, jelikož se ukazuje, že biodostupnost i biodosažitelnost závisí na množství faktorů a podmínkách.

2.3.1 Faktory ovlivňující hodnoty RBA/IVBA

Jeden ze zásadních faktorů ovlivňující biodosažitelnost arzenu je rozpustnost fází, ve kterých se arzen vyskytuje. Vzorek tvořený výhradně málo rozpustným arzenopyritem (FeAsS) nebo skoroditem ($\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) má velmi malé hodnoty IVBA (obvykle méně než 0,6%). I relativně malé množství více rozpustných fází (např. Ca-Fe arzeničnany, arzenem bohaté oxidy a hydroxidy železa) však může tyto hodnoty výrazně zvýšit. Nejvyšší biodosažitelnost podle Meunier a kol. (2010) mají Ca-Fe arzeničnany, které mohou vznikat zvětráváním sulfidů nebo alterací méně rozpustných Fe-arzeničnanů za přítomnosti kalcitu při neutrálním pH.

Podle některých studií závisí hodnota biodosažitelnosti na velikosti částic (Bright a kol. 2006, Meunier 2011). Meunier a kol. (2010) sice ve své studii našli rozdíly v hodnotách biodosažitelnosti mezi frakcemi $< 45 \mu\text{m}$, $< 150 \mu\text{m}$ a $< 250 \mu\text{m}$, nicméně tyto rozdíly nejsou významné a nevykazují systematickou variaci. Považují tedy za reprezentativní frakci $< 150 \mu\text{m}$, ale dále upozorňují na potřebu tuto problematiku detailněji prozkoumat podobně jako Bright a kol. (2006).

Na biodosažitelnost může mít také vliv celková koncentrace arzenu v pevných důlních odpadech. Množství biodosažitelného arzenu může klesnout s jeho rostoucím obsahem ve vzorku, jelikož může docházet k nasycení roztoku, ve kterém je vzorek rozpouštěn (Bright a kol. 2006). Zároveň nejsou mezi výslednými hodnotami biodosažitelnosti statistické rozdíly pro různé poměry kapalné/pevné fáze v rozmezí 100:1 až 5000:1 (Meunier a kol. 2010).

Pokud je přítomen organický uhlík, dochází podle Dobran a Zagury (2006) ke zvýšení biodosažitelnosti arzenu. Nicméně, podle Meunier a kol. (2010) je tento efekt zanedbatelný při obsahu organického uhlíku do 5 hm. % ve vzorku. Při přítomnosti karbonátů jsou naměřené IVBA hodnoty v gastrické i intestinální fázi experimentu vyšší než u vzorků bez karbonátů.

Amorfni fáze arzenu se obecně lépe rozpouštějí než fáze krystalické a tím zvyšují biodosažitelnost. Celková biodosažitelnost arzenu je závislá na všech přítomných fázích. Vzorky s podobnými minerálními fázemi arzenu mohou vykazovat rozdílné hodnoty IVBA v závislosti na jejich rozdílném zastoupení (Meunier a kol. 2010). Zároveň dochází ke změnám biodosažitelnosti arzenu s časem, neboť vlivem zvětrávání a atmosférických podmínek dochází v pevných důlních odpadech blízko povrchu k transformaci minerálních fází na stabilní v daném prostředí (Walker a kol. 2009)

2.3.2 Srovnání in vitro metod a jejich schopnosti predikce RBA

Pro predikci RBA arzenu v pevných důlních odpadech a kontaminovaných půdách se v současné době nejvíce používá pět in vitro metod, mezi něž patří PBET (In vitro physiologically based extraction test – Ruby a kol. 1996), SBRC (The solubility bioaccessibility research consortium method – Kelley a kol. 2002), IVG (In vitro gastrointestinal method – Basta a kol. 2007), DIN (The German standard bioaccessibility methodology – DIN 2000) a metoda UBM (The Unified Bioaccessibility Research Group of Europe method – Wragg a kol. 2011). Každá z těchto metod se liší postupem a přípravou gastrického, respektive intestinálního roztoku, ve kterém následně studované pevné vzorky uvolňují arzen. V závislosti na použité metodě se mohou hodnoty biodosažitelnosti výrazně lišit vlivem rozdílného pH v gastrické fázi experimentu (Juhász a kol. 2009, 2014a, 2015). Ze stejného důvodu se mohou IVBA hodnoty lišit i mezi gastrickou (G) a intestinální (I) fází jednotlivých metod.

Rodriguez a kol. (1999) ve své studii uvádí metodu IVG jako vhodnou pro odhad biodostupnosti arzenu v důlních odpadech. IVBA hodnoty jsou velmi podobné (statisticky stejné) jako výsledky získané PBET metodou na stejném setu vzorků a obě metody se shodují s in vivo RBA hodnotami.

Při použití SBRC, DIN a IVG metod jsou hodnoty biodosažitelnosti u většiny vzorků vyšší v gastrické než v intestinální fázi experimentu (Juhasz a kol. 2009). To je způsobeno vysrážením železa vlivem vyššího pH a sorpcí arzenu na tyto novotvořené amorfní oxidy a hydroxidy (Juhasz a kol. 2014a). Naopak, u metod PBET a UBM dochází u některých vzorků k nárůstu biodosažitelnosti v intestinální fázi (Juhasz a kol. 2009, 2015). U metody PBET je to způsobeno vznikem organických ligandů, které brání sorpci arzenu na sloučeniny Fe (Juhasz a kol. 2014a). Nejvyšší hodnoty v intestinální fázi vykazuje metoda UBM-I, jelikož přítomnost organického uhlíku obdobně snižuje sorpci arzenu na oxidy a hydroxidy železa. Zároveň dochází ke zvýšení stupně disociace organických kyselin vlivem neutrálního pH a tím ke zvýšení rozpustnosti Fe oxidů a hydroxidů (Juhasz a kol. 2015)

Metody SBRC a UBM v gastrické fázi pracují s nejnižším pH (1,5; resp. 1,2), a proto jsou zde naměřené IVBA hodnoty v průměru nejvyšší. UBM metoda a zejména UBM-I je velmi komplexní, výsledné hodnoty jsou tak považovány za spolehlivé zejména při použití na širším spektru vzorků. Zároveň je však také zatížena nejvyššími naměřenými chybami při predikci RBA arzenu a metody SBRC-G nebo IVG-G jsou v tomto směru vhodnější (Juhasz a kol. 2015).

Spolehlivé lineární modely se podařilo najít pro všech pět používaných metod (viz. Tab. 3), ačkoliv každá z nich se ve svých výsledcích liší. Jak ukazuje studie Juhasz a kol. (2015), při vzájemném porovnání jednotlivých metod a jejich schopnosti predikce RBA jsou výsledky sice rozdílné, ale všechny intervaly, ve kterých se hodnoty pohybují, se překrývají minimálně 25 %. Metody SBRC, PBET, IVG, DIN i UBM jsou vhodné pro predikci RBA arzenu, u každé je však potřeba počítat s určitou chybou, kterou bez porovnání s ostatními metodami nelze určit (Juhasz a kol. 2015).

Tab. 3. Přehled lineárně regresních modelů pro jednotlivé in vitro metody

metoda	lineárně regresní model	R^2	studie
SBRC-G	As RBA (%) = 1,66 + 0,99xSBRC-G (%)	0,75	Juhasz a kol. 2009
	As RBA (%) = 7,2 + 0,63xSBRC-G (%)	0,88	Bradham a kol. 2011
	As RBA (%) = 5,4 + 0,62xSBRC-G (%)	0,90	Juhasz a kol. 2014a
	As RBA (%) = - 0,60 + 0,96xSBRC-G (%)	0,67	Li a kol. 2015
IVG-G	As RBA (%) = 12,4 + 0,59xIVG-G (%)	0,57	Juhasz a kol. 2009
	As RBA (%) = 14,3 + 0,85xIVG-G (%)	0,79	Juhasz a kol. 2014a
	As RBA (%) = - 1,06 + 1,29xIVG-G (%)	0,83	Li a kol. 2015
PBET-G	As RBA (%) = 13,7 + 0,56xPBET-G (%)	0,64	Juhasz a kol. 2009
	As RBA (%) = 10,1 + 1,16xPBET-G (%)	0,78	Juhasz a kol. 2014a
	As RBA (%) = 8,59 + 1,08xPBET-G (%)	0,56	Li a kol. 2015
DIN-G	As RBA (%) = 11,1 + 0,60xDIN-G (%)	0,55	Juhasz a kol. 2009
	As RBA (%) = 5,73 + 1,77xDIN-G (%)	0,90	Juhasz a kol. 2014a
	As RBA (%) = 12,1 + 0,79xDIN-G (%)	0,61	Li a kol. 2015
UBM-G	As RBA (%) = 9,8 + 0,59xUBM-G (%)	0,90	Juhasz a kol. 2014a
	As RBA (%) = - 4,40 + 0,97xUBM-G (%)	0,66	Li a kol. 2015

Odlíšné výsledky při predikci RBA pomocí rozdílných metod vychází z jejich odlišných postupů a zejména rozdílných hladin pH. Zároveň se ale ukazuje, že stejná metoda může vykazovat rozdílný korelační vztah s RBA při stanovení na jiném setu vzorků. Např. ve studiích Juhasz a kol. (2009, 2011, 2014a, 2014b) a Bradham a kol. (2011) se lineární model u metody SBRC-G lišil zejména o hodnotu průsečíku křivky s osou y, ačkoliv sklon přímky je vždy velmi blízký 1, což naznačuje určité rezervy metody zejména u vzorků s nízkým obsahem As.

Z výše uvedených studií (Juhasz a kol. 2007; 2009; 2014a,b; 2015; Bradham a kol. 2011) vyplývá, že nejkonzervativnější a nejvyšší hodnoty IVBA jsou naměřeny metodou SBRC-G. Zároveň se porovnáním s in vivo pokusy na myších a prasatech (Juhasz a kol. 2009, 2014a) ukázalo, že jsou tyto hodnoty velmi spolehlivé pro odhad RBA arzenu v důlních odpadech.

Jediným nedostatkem těchto poznatků je stále jejich nedostatečná validita, jelikož všechny výše zmiňované studie (Juhasz a kol. 2007; 2009; 2014a,b; 2015; Bradham a kol. 2011) vychází z podobných nebo totožných vzorků. Výsledné vztahy mezi IVBA a RBA hodnotami nelze zatím brát jako všeobecně platné a je potřeba je ověřit na setu vzorků z jiných lokalit. Za tímto účel vznikla studie Li a kol. (2015), která vychází z IVIVC vztahů podle Juhasz a kol. (2009, 2011 a 2014a) a porovnává je s in vivo RBA arzenem zjištěným u vzorků z Číny. IVBA hodnoty byly podle IVIVC vztahů použity pro predikci RBA. Mezi předpovědi a reálně změřenými in vivo hodnotami RBA na myších byl však nalezen značný statistický rozdíl. Z toho důvodu bylo nutné IVIVC nastavit znovu pro konkrétní vzorky. Nově zjištěné lineární vztahy sice mají podobný sklon přímk jako Juhasz a kol. (2014a), průsečík s osou y je však výrazně vyšší. Podle těchto vztahů se nejpřesnějšího odhadu RBA podařilo docílit metodami IVG, UBM a SBRC. Pro set čínských vzorků by modely podle Juhasz a kol. (2009, 2011, 2014a) znamenaly výrazné podhodnocení existujícího rizika, což indikuje potřebu specifického přístupu ke každému souboru vzorků.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Geologická a geografická situace zájmového území

Obec Kaňk se nachází ve středních Čechách cca 60 km východně od Prahy a přibližně 2 km severně od Kutné Hory. Blízké okolí Kutné Hory, tzv. kutnohorský rudní revír, bylo zejména ve středověku intenzivně využíváno k těžbě rud, zejména stříbra. Z geologického hlediska se kutnohorský revír nachází na území kutnohorského krystalinika, které je zde tvořeno dvěma skupinami – malínskou a pestrou.

Malínská skupina pokrývá severní část revíru v okolí Kaňkovských vrchů. Tvořena je dvojslídnyými až biotitickými rulami, místy také migmatitizovanými ortorulami. Pestrá skupina tvoří jižní část revíru a je tvořena různými typy dvojslídnych až biotitických rul. Na rozdíl od malínské skupiny se zde hojně vyskytují tělesa amfibolitů, erlánů, vápenců, eklogitů a skarnů. Na malínskou a pestrou skupinu nasedají diskordantně vápence křídového stáří, které mají místy mocnost až 30 m. Většina krystalických hornin a křídových sedimentů je skryta pod vrstvou kvartérních štěrků, jílu a spraší.

Žilná sulfidická mineralizace kutnohorského revíru má pozdně variské stáří. Rudní revír se skládá z několika rudních pásem, ze kterých bylo celkem sedm ekonomicky významných zejména pro vysoký obsah stříbra. Nejčastějšími minerály zde jsou pyrit (FeS_2), pyrhotin ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), arzenopyrit a sulfidy arzenu, zinku, olova, mědi a stříbra. Okolí Kutné Hory je z mineralogického hlediska významné výskytem minerálů, které tu byly poprvé popsány, např. kutnohorit ($\text{CaMn}^{2+}(\text{CO}_3)_2$), a vzácné sekundární minerály arzenu kaňkit ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), zýkait ($\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3\text{SO}_4(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), paraskorodit ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a bukovskýit ($\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

3.1.1 Stručná historie těžby na Kaňku a v okolí Kutné Hory

Kutací práce v Kutné Hoře a jejím okolí jsou datovány hluboko do středověku. Podle výzkumu Bílka a kol. (1965) začala těžba na Kutnohorsku již koncem 10. století, jiní autoři (např. Kořan 1950) datují první těžební práce až na konec století 13., kdy došlo k objevu stříbrné rudy a tzv. stříbrné horečce. Jisté je, že v druhé polovině 13. století došlo v Kutné Hoře a jejím blízkém okolí k prudkému rozmachu dolování (Pauliš a Mikuš 1998). Jedním z prvních objevených ložisek bylo také stříbrnosné pásmo na SV svahu Kaňku. Na konci 13. století již byla Kutná Hora jedním z nejvýznamnějších hornických středisek v Evropě a zdejší těžba představovala asi třetinu celoevropské produkce stříbra.

Na přelomu 14. a 15. století došlo vlivem neustálého postupu do větších hloubek k poklesu těžby a zvýšení nákladů. Úpadek byl následně prohlouben husitskými bouřemi. V druhé polovině 15. století bylo dolování obnoveno a první polovina století 16. je označována za druhý vrchol produkce stříbra v Kutné Hoře. Velkého rozsahu tehdy nabylo dolování na Hlavní žíle Staročeského pásma, kde bylo v činnosti až 15 velkých dolů (Pauliš a Mikuš 1998).

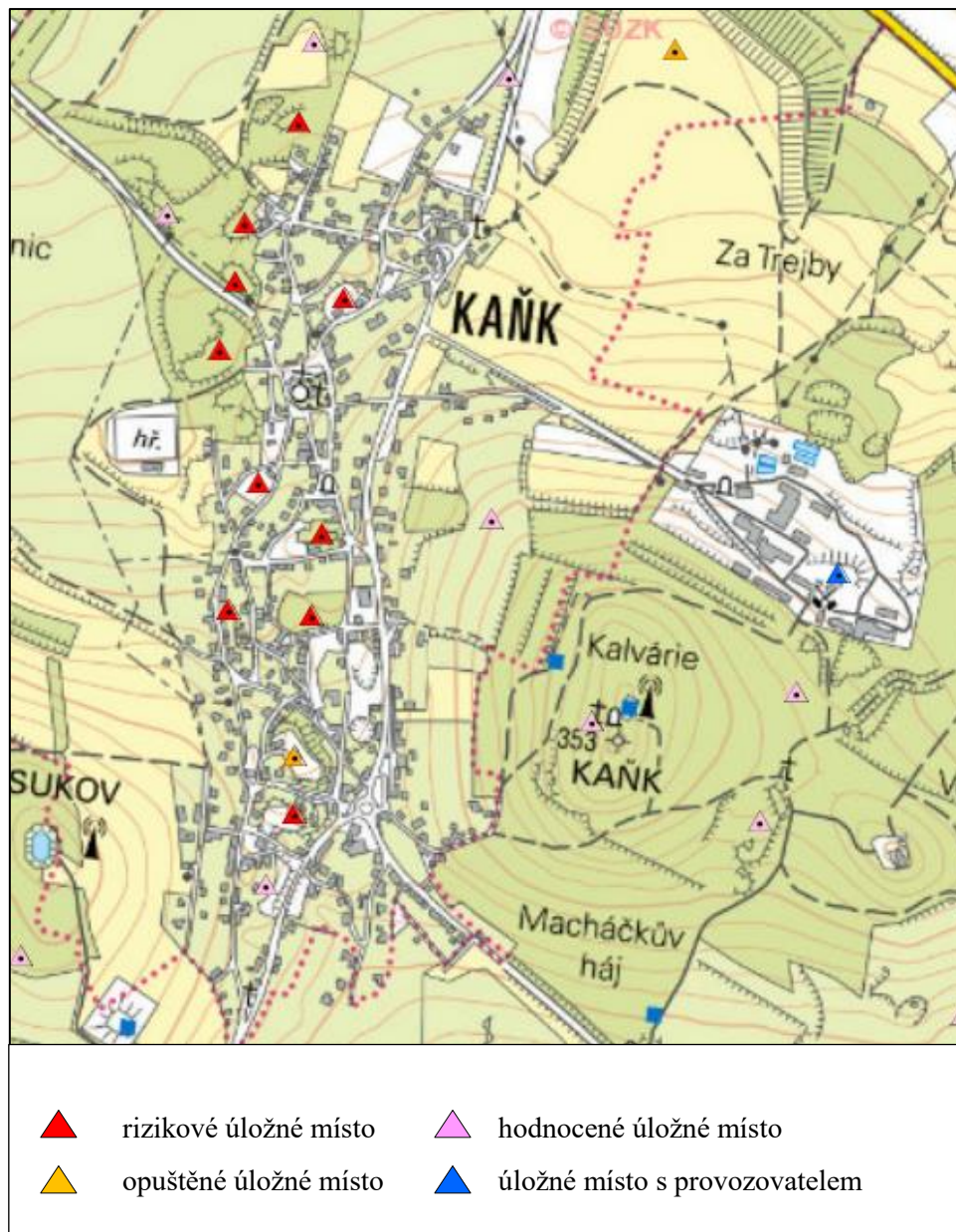
Přelom 16. a 17. byl opět ve znamení úpadku a po roce 1620 mělo dolování už jen lokální význam. Od té doby se těžba již nikdy plně neobnovila. V roce 1733 byla náhodně objevena stříbrnosná žíla, která byla ale velmi rychle vytěžena, a v období druhé světové války zde byly krátce těženy zinek, měď, olovo a antimon. V roce 1958 byla vybudována flotační úpravná u Turkaňské jámy, která byla v roce 1992 společně s dolem definitivně uzavřena, čímž byla ukončena veškerá těžební činnost v kutnohorském revíru (Pauliš a Mikuš 1992).

3.1.2 Aktuální situace na Kaňku

Již od roku 1950 se v okolí Kutné Hory studuje environmentální dopad historických a moderních postupů při těžbě a zpracování rud. V posledních letech se výzkum soustředí na studium strusek v okolí vodních toků Vrchlice a Bylanky, na nakládání s důlními vodami z dolu Turkaňk a na problematiku silně zvětralých hald Staročeského pásma na Kaňku (Pauliš a Mikuš 1998).

Celkem se nyní na Kaňku nachází zhruba 10 historických hald (viz Obr. 1), které jsou charakteristické zvýšeným obsahem arzenu, železa, síry, olova, kadmia, zinku a mědi. V závislosti na výši obsahu pak tyto prvky mohou představovat významné riziko nejen pro životní prostředí, ale i pro zdraví lidí. Tím spíše, že se některé haldy nachází uprostřed zástavby nebo přímo v základech stavení a zahrad.

V posledních dvaceti letech je otázka šíření kontaminace z přítomných hald poměrně intenzivně řešena a z úředních popudů vzniklo několik studií, které doporučovaly omezit stavební práce na deponovaných haldách. Tato doporučení však nebyly dodržovány příliš důsledně, jak lze vyzorovat z několika novostaveb v blízkosti hald Kuntery a Šafary. V roce 2015 pak byla obnovena diskuze za účasti obyvatel Kaňku, kdy byla znovu projednána problematika šíření kontaminace z odkrytých hald. Za hlavní riziko je nyní všeobecně považováno šíření prachových částic větrem a lidskou činností. Některé haldy se nachází v bezprostřední blízkosti nezpevněných komunikací, které mohou být významným zdrojem sekundární prašnosti.

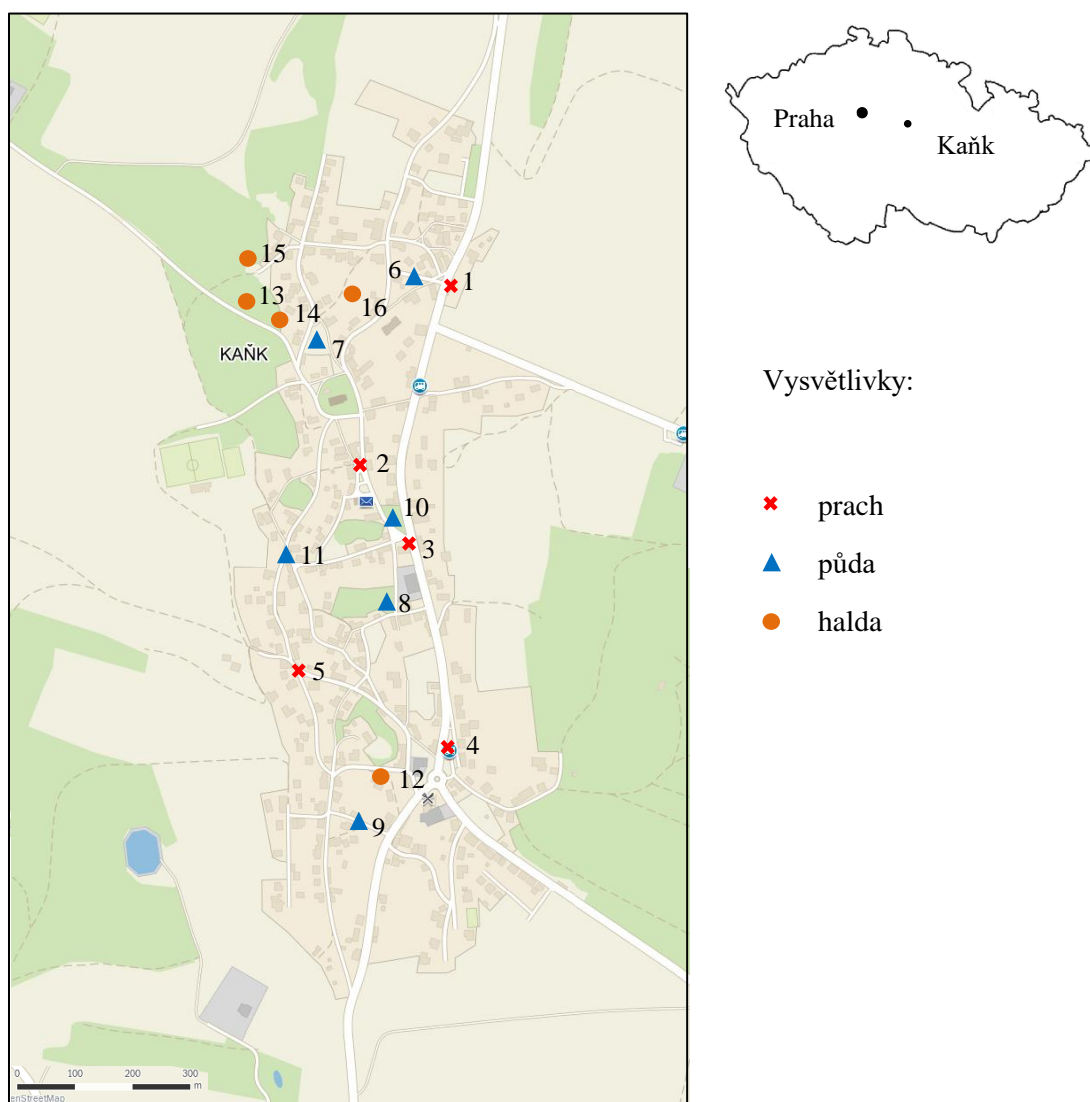


Obr. 1. Historické haldy v okolí Kaňku (Inventarizace úložných míst, ČGS 2016)

3.2 Metodika

Odběr a zpracování vzorků

Pro účel práce bylo nutné odebrat vzorky, které by co nejlépe reprezentovaly materiál s vysokým expozičním potenciálem. Nejčastějšími a nejpravděpodobnějšími expozičními cestami na této lokalitě je vdechnutí prachu nebo náhodné požití. Hlavním zdrojem kontaminace arzenem a dalšími prvky jsou na lokalitě Kaňk u Kutné Hory historické haldy a odvaly, které se vyskytují téměř na celém území obce. Velmi vysoké koncentrace arzenu se vyskytují i v půdách, které vznikají půdotvornými procesy v nadloží hald nebo mohou být kontaminovány historickou (důlní a hutní činnost, transport rudy aj.) i novodobou lidskou činností (zejména stavební činnost). V současné době vede Kaňkem poměrně významná komunikace 03321 mezi Kolínem a Kutnou Horou, která může představovat nezanedbatelný zdroj sekundární prašnosti.



Obr. 2. Místa odběru vzorků prachů, půd a hald na Kaňku u Kutné Hory

Celkem bylo odebráno 16 vzorků prachu, půdy a haldoviny z celého území obce Kaňk (viz Obr. 2). Pět vzorků (vzorky 1-5) obsahuje prachové částice odebrané z hlavních i vedlejších pozemních komunikací pomocí smetáčku a lopatky, dále bylo odebráno šest vzorků půd (vzorky 6-11) a pět vzorků z hald (vzorky 12-16) pomocí ruční lopatky. Vzorky byly vždy odebrány z povrchových vrstev (0-5 cm), se kterými mohou lidé nejčastěji přicházet do kontaktu nebo které mohou být zdrojem částic při eolické erozi.

Vzorky byly následně vysušeny při pokojové teplotě a pomocí nerezového zkušební sítka zn. Retsch byla oddělena frakce < 250 μm , poněvadž při přímém kontaktu zejména tato zrnitostní frakce ulpívá na rukách a následně se z rukou může dostat do potravy (USEPA, 2007). Část podsítné frakce byla následně umleta na mlýnu (zn. Fritch) na analytickou jemnost.

Měření pH

U všech vzorků bylo změřeno pH ve vodním výluhu (Pansu a Gautheyrou 2006). Na vahách Mettler Toledo PL4001-L bylo odváženo 10 g z každého vzorku, které byly zality 25 ml převařené odplyněné deionizované vody podle poměru 1/2,5 pevná fáze/voda. Takto připravené vzorky byly třepány po dobu 1 hodiny na 100 rpm na třepačce (GFL 3018) a následně se nechaly před měřením 30 minut odstát při pokojové teplotě.

pH metr (WTW – pH 3310) byl před samotným měřením nakalibrován WTW puffry na pH 6,865 a 4,006, jelikož se očekávalo neutrální až kyselé pH u všech vzorků. Měřeno bylo provedeno pomocí SenTix 41 elektrody s přesností na tisíce jednotky. Po ponoření elektrody do vzorku na hranici pevné a kapalné fáze a ustálení hodnoty na displeji bylo pH odečteno. Po každém měření byla elektroda řádně opláchnuta destilovanou vodou a osušena před dalším měřením.

Extrakce celkového arzenu pomocí směsi HNO_3 – HCl

Část jemnozrné frakce namleté na analytickou jemnost byla odeslána na analýzu do Laboratoře geologických ústavů PřF UK za účelem rozkladu vzorků ve směsi HNO_3 – HCl pro stanovení celkového arzenu, železa a dalších prvků podle metody Marín a kol. 2001. Celkem bylo analyzováno 16 vzorků půd, prachů a hald (1 – 16), 3 duplikáty ze vzorků 5, 10 a 14 (17, 18 a 19), 2 slepé roztoky a 1 standard NIST 2710a kontaminované půdy (Montana I Soil).

1 g půdy byl navážen do Kjehdalovy baňky, byly přidány 3 ml koncentrované kyseliny dusičné (p.a.) a 10 ml kyseliny chlorovodíkové (p.a.). Směs se nechala přes noc stát při pokojové teplotě. Poté se zahřívala v tepelném bloku po dobu 1 hod. při teplotě 50 °C, 1 hod. při 100 °C a 1,5 hod. při 150 °C. Po ochlazení se digestát transferoval do 50 ml baňky a rozředil vodou na 50 ml.

RTG analýza

RTG analýzy celkového vzorku byly provedeny pomocí práškového difraktometru značky X'Pert Pro od firmy PANalytical (operátor: doc. Petr Drahot, ÚGMNZ). Podmínky měření: Cu $K\alpha$ záření, X'Celerator detektor, 40 kV a 30 mA, rozsah 3-70° 2 θ , doba měření 150 s během kroku 0,02°. Kvalitativní analýza byla provedena v softwaru PANalytical X'Pert HighScore verze 1.0d a pomocí ICDD databáze PDF-2 (ICDD 2003).

SBRC-G metoda na zjištění množství biodosažitelného arzenu

Množství biodosažitelného arzenu ve vzorcích bylo zjištěno podle gastrické fáze SBRC-G metody (Kelley a kol. 2002, Juhasz a kol. 2014b). Gastrický roztok byl připraven z pevného glycinu (Merck, p.a.) rozpuštěného v deionizované vodě na koncentraci 0,4 M. Na analytických vahách se odvážilo 30,03 g glycinu, který se za pomoci magnetického míchadla rozpustil v 900 ml deionizované vody. Po rozpuštění bylo WTW pH metrem (SenTix 41 elektrodou) změřeno pH, které se ustálilo na 6,14 při 22 °C. Roztok byl následně okyselen 35% kyselinou chlorovodíkovou (p.a.) na výsledné pH 1,497. Roztok byl doplněn deionizovanou vodou na objem 1000 ml.

Na analytických vahách Sartorius Analytic s přesností na desetitisíciny gramu bylo naváženo 0,4500 g ($\pm 0,0006$ g) z každého vzorku. Ze vzorků č. 7, 11 a 14 byly naváženy duplikáty (vz. č. 17, 18 a 19). Po přidání 45 ml 0,4 M roztoku glycinu bylo docíleno požadovaného poměru 1:100 pevná fáze:roztok. V uzavřených zkumavkách byly suspenze míchány pomocí GFL inkubátoru při 37 °C na 40 rpm po dobu 1 hodiny. Po uplynutí 1 hod. byly získány výluhy, které bylo nutné přefiltrovat přes 0,45 μm filtry s nylonovou membránou (Profill) pro potřeby ICP-EOS analýzy. Při filtraci bylo vždy prvních několik kapek filtrátu odkapáno do odpadu.

TC, TIC, TOC a TS analýza

Analýza na zjištění celkového uhlíku (TC), celkového anorganického uhlíku (TIC), celkového organického uhlíku (TOC) a celkového obsahu síry (TS) ve vzorku byla provedena v Laboratořích geologických ústavů PřF UK. Analýza na zjištění TS a TC byla provedena na analyzátoru ELTRA CS 530 s odporovou pecí za teploty 1350°C, hodnota TIC byla zjištěna analyzátozem ELTRA CS 500 TIC a TOC byl následně dopočítán pomocí hodnot TC a TIC ($\text{TOC}=\text{TC}-\text{TIC}$).

ICP-EOS analýza

Vyluhované vzorky pro zjištění celkové koncentrace arzenu a vzorky získané SBRC-G metodou byly analyzovány Optickým emisním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem (ICP-EOS) zn. Agilent 5100 v Geologickém ústavu Akademie věd ČR (operátor Karel Raus). Před vlastním měřením byl spektrometr nakalibrován pomocí čtyř roztoků o známých koncentracích (0; 2,5; 5 a 10 ppm) analyzovaných prvků. Kalibrační roztoky (Astasol) byly připravovány do 100 ml baněk přidáním 0; 0,25; 0,5 a 1 ml roztoků o koncentraci 1000 ppm daného prvku. Výjimkou je síra, která je v kalibračním roztoku v podobě síranu amonného a změřené koncentrace je nutné po skončení analýzy přepočítat na síru ($\text{SO}_4^{2-} = 96 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{S} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$).

SEM/EDS analýza

Pro detailní analýzu mineralogického složení bylo celkem 6 vzorků (vzorky č. 3 a 5; 7 a 9; 12 a 16 – po dvojici z každého typu studovaného substrátu) připraveno jako leštěné nábrusy a studováno na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) zn. TESCAN VEGA3XMU v Geologickém ústavu AVČR (operátorka Noemi Meszárosová). SEM byl vybaven elektronově disperzním spektrometrem (EDS) zn. Oxford Link X-Max 50.

3.3 Výsledky

3.3.1 Chemické složení vzorků

U odebraných vzorků je možné pozorovat odlišné chemické vlastnosti v závislosti na jejich typu a místě, kde byly odebrány. Hodnota pH se u všech vzorků pohybuje v rozmezí 2,86 – 7,72, přičemž u většiny vzorků je přibližně neutrální. Jedinými výjimkami jsou vzorky 13, 14 a 15 odebrané z hald Kuntery a Šafary na SZ Kaňku (pH 2,86 – 3,50). Přehled chemického složení vzorků je uveden v Tab. 4.

Tab. 4. Výsledky pH měření, extrakce celkového arzenu a TC/TS analýzy

č. vzorku	typ vzorku	pH	TC	TIC	TOC	As	Cu	Fe	Pb	S	Zn
			hm. %	hm. %	hm. %	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	hm. %	mg.kg ⁻¹	hm. %	mg.kg ⁻¹
1	prach	7,59	3,63	0,38	3,25	125	116	2,75	55	0,71	266
2	prach	7,62	3,27	0,08	3,19	393	111	2,97	58	0,28	138
3	prach	7,72	2,85	0,34	2,51	174	96	2,63	34	0,83	214
4	prach	7,56	6,48	0,24	6,24	87	89	2,89	28	0,33	206
5	prach	7,41	3,11	0,16	2,95	1402	114	2,98	46	0,35	96
<i>průměr ± stand. odchylka</i>		<i>7,58±0,10</i>	<i>3,87±1,33</i>	<i>0,24±0,11</i>	<i>3,63±1,33</i>	<i>436±494</i>	<i>105±11</i>	<i>2,84±0,13</i>	<i>44±12</i>	<i>0,50±0,22</i>	<i>184±60</i>
6	půda	7,33	12,10	0,04	12,06	335	80	2,22	90	0,30	454
7	půda	7,60	6,79	0,31	6,48	1325	183	2,86	109	0,34	2075
8	půda	5,35	9,12	-	9,12	10350	1393	6,54	174	0,78	3750
9	půda	7,29	5,00	0,22	4,78	4275	187	4,14	142	0,49	623
10	půda	7,51	9,90	0,21	9,69	164	68	2,05	37	0,22	220
11	půda	6,66	12,00	-	12,00	992	140	2,71	61	0,41	262
<i>průměr ± stand. odchylka</i>		<i>6,96±0,78</i>	<i>9,15±2,59</i>	<i>0,20±0,10</i>	<i>9,02±2,68</i>	<i>2907±3596</i>	<i>342±472</i>	<i>3,42±1,55</i>	<i>102±46</i>	<i>0,42±0,18</i>	<i>1230±1291</i>
12	halda	6,46	0,61	0,02	0,59	9250	877	7,40	104	0,89	7050
13	halda	2,86	1,19	-	1,19	15500	288	9,20	204	1,80	280
14	halda	3,36	1,05	-	1,05	9700	416	6,77	219	2,22	808
15	halda	3,50	0,90	-	0,90	11800	498	7,86	81	4,00	195
16	halda	6,78	2,49	0,16	2,33	11025	189	6,40	131	1,63	359
<i>průměr ± stand. odchylka</i>		<i>4,59±1,67</i>	<i>1,25±0,65</i>	<i>0,09±0,07</i>	<i>1,21±0,59</i>	<i>11455±2218</i>	<i>454±236</i>	<i>7,53±0,98</i>	<i>148±55</i>	<i>2,11±1,04</i>	<i>1738±2664</i>
17 ^a	prach					1375	111	2,82	44	-	95
18 ^b	půda					165	67	1,99	38	-	221
19 ^c	halda					9525	410	6,55	218	-	799
NIST						1404	3525	4,10	5125	-	4175

^a – duplikát vzorku 5

^b – duplikát vzorku 10

^c – duplikát vzorku 14

Obsahy TIC, resp. TOC ve vzorku úzce souvisí s charakterem materiálu. TIC nebyl dokumentován u vzorků s hodnotou pH < 5,35. Organický uhlík byl podle očekávání v nejvyšší míře nalezen u vzorků půd, místy tvořil i více než 12 hm. % (vzorky 6 a 11). Mírně zvýšený obsah TOC u prachů (zejména u vzorku 4) je pravděpodobně způsoben vyšším podílem půdního materiálu v prachu, který se mohl dostat na místní komunikace vlivem lidské činnosti. Nejnižší obsahy TIC i TOC byly zjištěny u vzorků haldoviny, které byly odebrány ze stěn hald bez přítomnosti vegetace. Zároveň bylo u vzorků 13, 14 a 15 zjištěno velmi kyselé pH, ve kterém jsou karbonáty (zejména kalcit) nestabilní, a hodnota

TIC je zde pod mezí detekce. Výjimkou je vzorek haldového materiálu č. 16, který byl odebrán uprostřed zástavby na severu Kaňku. U tohoto vzorku je hodnota pH, TIC i TOC vyšší, než u ostatních vzorků z hald.

Variabilita chemického složení odebraných vzorků byla sledována na celkovém obsahu As, Cu, Fe, Pb, S a Zn. Z těchto prvků bylo ve vzorcích prachu, půd i hald zjištěno nejvíce Fe (2,05 – 9,20 hm. %) a S (0,22 – 4,00 hm. %).

Vzorky prachů mají průměrně nejnižší obsahy všech sledovaných prvků. Celkově nejnižší jsou obsahy Cu ($105 \pm 11 \text{ mg.kg}^{-1}$), Pb ($44 \pm 12 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Zn ($184 \pm 60 \text{ mg.kg}^{-1}$). Obsah arzenu v prachu je také poměrně nízký zejména u vzorků odebraných na hlavní silnici a v její blízkosti ($87 - 393 \text{ mg.kg}^{-1}$ As). Výjimkou je vzorek 5, který byl odebrán na vedlejší nezápevněné komunikaci. Obsah arzenu u tohoto vzorku dosahuje řádově vyšších hodnot (1402 mg.kg^{-1}), ačkoliv u jiných prvků zde zvýšené hodnoty zjištěny nebyly.

Vzorky půd vykazují oproti vzorkům prachů vyšší hodnoty u všech prvků s výjimkou síry a olova. Zároveň zde ale byly zjištěny vysoké rozdíly (resp. vysoké hodnoty směrodatných odchylek) mezi jednotlivými vzorky, které jsou spjaty s charakterem materiálu a zejména s místem odběru. Například obsah arzenu se pohybuje od 164 do 10350 mg.kg^{-1} (v průměru $2907 \pm 3596 \text{ mg.kg}^{-1}$). Nejvyšší obsah As (10350 mg.kg^{-1}), Cu (1393 mg.kg^{-1}), Fe (6,54 hm. %), Zn (3750 mg.kg^{-1}) a S (0,78 hm. %) byl zjištěn u vzorku 8, který byl odebrán z půdy vyvinuté přímo na haldě uprostřed obce Kaňk. Zvýšené hodnoty As byly dokumentovány také u vzorků 7 (1325 mg.kg^{-1}) a 9 (4275 mg.kg^{-1}), které byly situovány v blízkosti hald.

Nejvyšší průměrné obsahy všech prvků byly zjištěny u vzorků haldových materiálů. Zejména obsahy arzenu a síry jsou zde v některých případech o jeden až dva řády vyšší než u vzorků půd a prachů. Nejnižší koncentrace z analyzovaných prvků zde byly zjištěny u Pb ($454 \pm 236 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Cu ($148 \pm 55 \text{ mg.kg}^{-1}$), které se příliš neliší od hodnot dokumentovaných u půd. Podobné hodnoty jako u vzorků půd byly zjištěny pro Zn ($1738 \pm 2664 \text{ mg.kg}^{-1}$), kde je vysoká hodnota směrodatné odchylky způsobena zejména vzorkem 12, u kterého byla zjištěna nejvyšší koncentrace zinku ze všech studovaných vzorků (7050 mg.kg^{-1}). U tohoto vzorku byl také dokumentován vysoký obsah Cu (877 mg.kg^{-1}), nicméně u As, Pb a S byly zjištěny koncentrace nižší než jejich průměrná koncentrace pro tento typ vzorků.

Podle studie Horáka a Hejčmana (2016) je distribuce arzenu v půdách a sedimentech v kutnohorském rudním revíru výhradně spojena s důlní činností. Zároveň byla u studovaných vzorků zjištěna velmi silná statistická závislost mezi obsahy prvků As a Fe ($R^2=0,97$, $p<0,01$). Tyto skutečnosti by naznačovaly, že vysoké obsahy arzenu a železa v půdách mají spojitost s historickými haldami. Pro ostatní zkoumané prvky žádná statistická závislost zjištěna nebyla.

Reprodukovatelnost a přesnost celkových obsahů studovaných prvků byla zkontrolována na 3 duplikovaných vzorcích a na standardu NIST (Montana I Soil) (Tab. 5). Duplikáty byly zhotoveny ze vzorků 5 (duplikovaný vz. 17), 10 (duplikovaný vz. 18) a 14 (duplikovaný vz. 19) a výsledná koncentrace zjištěná analýzou se nelišila o více než 3%. Porovnáním analyticky zjištěných hodnot s certifikovanými u standardu NIST bylo ověřeno, že za použití dané analytické metody lze ze vzorku získat více než 90% skutečně obsaženého prvku.

Tab. 5. Porovnání certifikovaných koncentrací NIST standardu s výsledkem analýzy

	As mg.kg^{-1}	Cu mg.kg^{-1}	Fe mg.kg^{-1}	Pb mg.kg^{-1}	Zn mg.kg^{-1}
certifikace	1540	3420	43200	5520	4180
změřeno	1404	3525	41000	5125	4175
přesnost	91,2%	103,1%	94,9%	92,8%	99,9%

3.3.2 Mineralogie

Hlavní krystalické fáze studovaných vzorků byly identifikovány pomocí RTG analýzy (viz Tab. 6). Dominantními minerály ve všech vzorcích jsou křemen, muskovit anebo illit a živce (plagioklas, draselný živce). Detailní analýza byla provedena u 6 vzorků pomocí SEM/EDS.

Tab. 6. Hlavní minerální fáze identifikované pomocí RTG analýzy

č. vzorku	typ vzorku	Plg	Kfs	Qtz	Mca/Il	Amf	Chl	Cal	Jrs	Gp	Kal	Hmt	Sc
1	prach	+	+	++	+++	+	+						
2	prach	++	+	++	+++	+	+						
3	prach	++	+	++	+++	+	+						
4	prach	+	+	++	+++	+	+						
5	prach	+	+	++	+++	+	+						
6	půda	+	+	++	+++	+							
7	půda	+	+	++	+++	+		+					
8	půda	+	+	++	+++				+				
9	půda	+	+	++	+++				+				
10	půda	+	+	++	+++	+							
11	půda	+	+	++	+++	+					+		
12	halda	+	+	+++	+++				+	+			
13	halda	+	+	+++	++				+			+	
14	halda	+	++	++	++				+	+			+
15	halda	+	+	++	+++				+	+			+
16	halda	+	+	+	+++				+	+			+

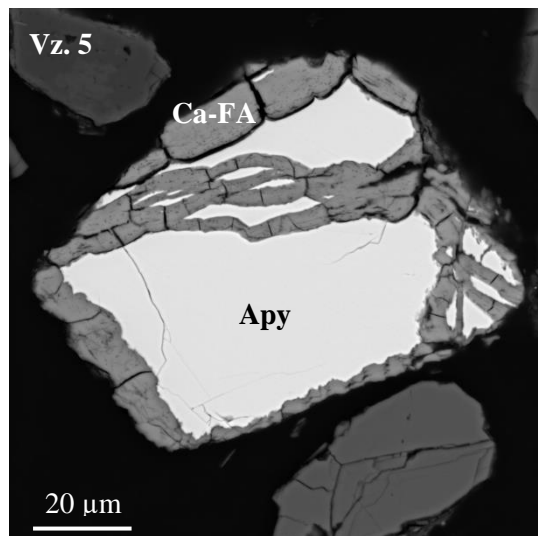
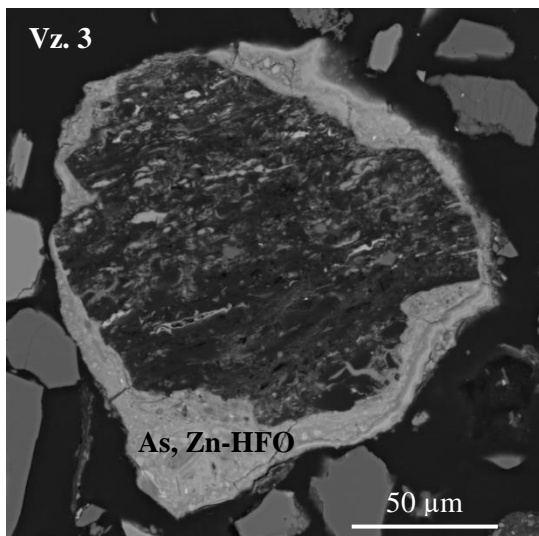
Plg – plagioklas, Kfs – draselný živce, Mca/Il – slídy/illit, Amf – amfibol, Chl – chlorit, Cal – kalcit, Jrs – jarosit, Gp – sádrovec, Kal – kaolinit, Hmt – hematit, Sc – skorodit

+++ dominantní zastoupení; ++ vedlejší zastoupení; + akcesorické zastoupení

Vzorky prachů

Vzorky prachů ze silnic na Kaňku obsahují vedle těchto dominantních minerálů také menší množství amfibolu a chloritu. Ty mohou pocházet z cizorodého materiálu (např. amfibolitový štěrk), který byl v nedávné minulosti dovážen na stavbu kruhových objezdů na Kaňku a v Kutné Hoře.

Pomocí SEM/EDS analýzy byly u vzorku 3 identifikovány jako hlavní nositelé As hydratované oxidy železa (HFO) (Obr. 3), na které byl v některých případech vázán také Zn (až 13,5 hm. % ZnO). Velmi vzácně byly nalezeny reliktů sulfidů (pyrit, sfalerit). U vzorku 5, který oproti ostatním vzorkům prachů vykazoval o řád vyšší koncentraci arzenu, byly kromě HFO s As (až 12,9 hm. % As₂O₅) nalezeny Fe-arzeničnany (až 46,0 hm. % As₂O₅) a v menším množství reliktů arzenopyritů. U některých zrn byly dokumentovány projevy zatlačování arzenopyritu HFO fázemi se sorbovaným As a Ca nebo Ca-Fe-arzeničnany (Obr. 3), které vznikají při zvětvávání arzenopyritu v prostředí s neutrálním pH (Majzlan a kol. 2014).

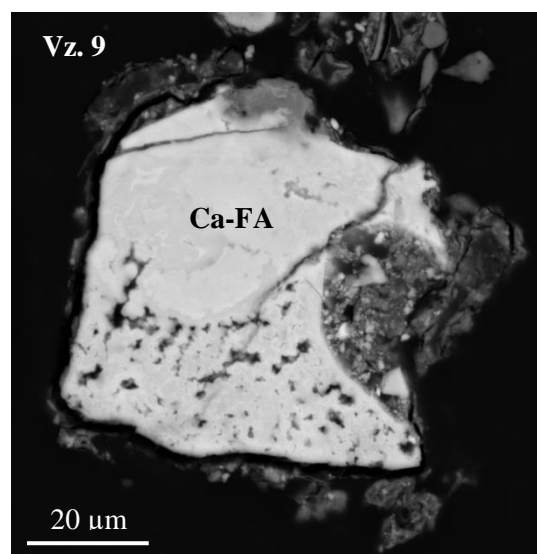
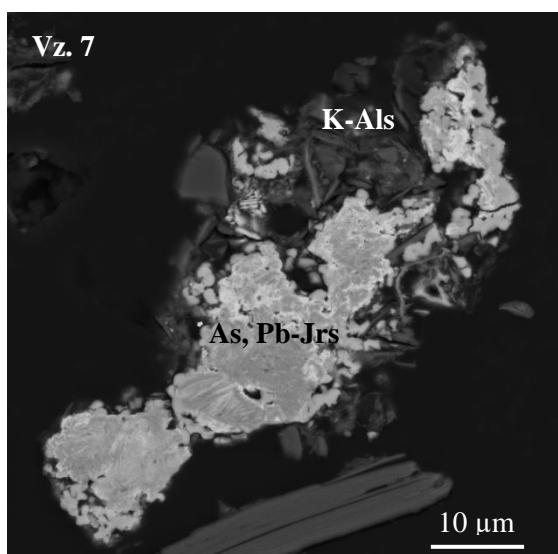


Obr. 3. Snímky vybraných zrn ze vzorků prachů (vzorky 3 a 5) z SEM/EDS
 Apy: arzenopyrit; As, Zn-HFO: (hydr)oxid železa bohatý As a Zn; Ca-FA: Ca-Fe-arzeničan

Vzorky půd

U vzorků půd 6, 7, 10 a 11 byl vedle hlavních minerálů identifikován také amfibol. Tyto vzorky byly odebrány v blízkosti silnic a mohou být tedy ovlivněny prachem z pozemních komunikací. Dále byl pomocí RTG analýzy v menší míře u vzorků půd rozpoznán kalcit. U vzorků 8 a 9 byl v malém množství nalezen jarosit ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), který je podle RTG analýzy jedním z charakteristických minerálů pro okolní haldové materiály. Tyto vzorky však byly odebrány v blízkosti hald a jejich možná souvislost již byla naznačena u chemické analýzy.

SEM/EDS analýzou bylo zjištěno, že většina As a Zn u vzorků 7 a 9 je vázána na HFO. V několika zrnech však byly identifikovány i olovem a arzenem bohatý jarosit (až 8,3 hm. % PbO; až 14,3 hm. % As_2O_5) (Obr. 4). Ve vzorku 9 byl v několika zrnech nalezen i arzenopyrit s pyritem a Fe-arzeničan. U arzenopyritu byl opět dokumentován reakční lem tvořený HFO s As a Ca-Fe-arzeničany (Obr. 4).

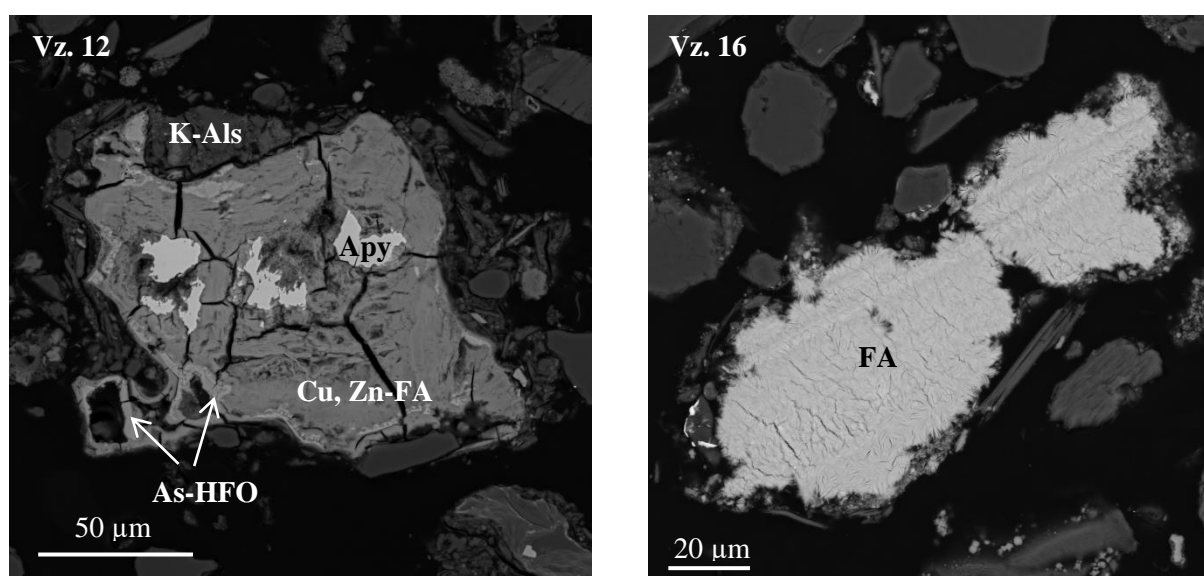


Obr. 4. Snímky vybraných zrn ze vzorků půd (vzorky 7 a 9) z SEM/EDS
 As, Pb-Jrs: jarosit bohatý As a Pb; Ca-FA: Ca-Fe-arzeničan, K-Als: draselný aluminosilikát

Vzorky hald

Vzorky z historických hald jsou charakteristické přítomností jarositu a sádrovce (Tab 6). Ačkoliv se vzorky z hald vyznačují vysokými obsahy As, RTG analýzou byl jako jediný minerál arzenu nalezen skorodit, tedy krystalický arzeničnan železa. To naznačuje, že většina As je v tomto případě vázána do amorfních fází, které jsou RTG analýzou jen velmi těžko zjistitelné.

U vzorku 12 byl pomocí SEM/EDS analýzy zjištěn jako dominantní minerál arzenu, zinku a mědi HFO (až 13,2 hm. % As_2O_5 ; až 17,1 hm. % ZnO ; až 3,2 hm. % CuO) (Obr. 5). Zároveň zde byly nalezeny reliktů sulfidů železa a arzenu, které byly velmi často vlivem zvětrávání obaleny sekundárními minerály (pyrit – HFO; arzenopyrit – Ca-Fe-arzeničnan). Vzácně byl nalezen i Fe-arzeničnan. Vzorek 16 byl podle EDS analýzy tvořen zejména Fe-arzeničnanem (Obr. 5) a oxidy železa s příměsí As a Ca. V menší míře se zde vyskytoval jarosit, nalezen byl také HFO s příměsí Zn.



Obr. 5. Snímky vybraných zrn ze vzorků hald (vzorky 12 a 16) z SEM/EDS

Apy: arzenopyrit; As-HFO: Fe (hydr)oxid s As; Cu, Zn-FA: Fe-arzeničnan s příměsí Cu a Zn; FA: Fe-arzeničnan; K-Als: draselný aluminosilikát

3.3.3 Biosazíitelnost a predikce biodostupnosti

Změřené biosazíitelné množství As, Cu, Pb a Zn u studovaných vzorků pomocí metody SBRC (viz Tab. 7) bylo výrazně nižší než celkové koncentrace těchto prvků. U arzenu se pohybovala změřená hodnota od 6 do 795 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, přičemž u ostatních prvků byla zjištěna v rozmezí 0,5 až 3260 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Cu: 6 – 615 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Pb: 0,5 – 23 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Zn: 6 – 3260 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ačkoliv byla celková koncentrace As ze studovaných vzorků nejvyšší u haldových materiálů, procentuální biosazíitelnost je zde naopak nejnižší (v průměru 5,1 %). Průměrně vyšší biosazíitelnost As byla zjištěna u vzorků půd (8,2 %) a u vzorků prachů (7,5 %). Pouze u vzorků 4, 5 a 7 byla procentuální biosazíitelnost vyšší než 10 %, nejvyšší byla zjištěna u vzorku 7 (12,8 %).

Tab. 7. Biodosažitelnost studovaných prvků získaná SBRC-G metodou

č. vzorku	typ vzorku	As		Cu		Pb		Zn	
		mg.kg ⁻¹	%*	mg.kg ⁻¹	%*	mg.kg ⁻¹	%*	mg.kg ⁻¹	%*
1	prach	6	4,8	23	19,8	18	32,7	106	39,8
2	prach	17	4,3	48	43,4	8	13,8	42	30,6
3	prach	13	7,5	18	18,8	11	32,3	107	49,9
4	prach	9	10,3	27	30,4	12	43,6	119	57,8
5	prach	147	10,5	24	21,1	7	15,4	32	33,5
<i>průměr±stand. odchylka</i>		<i>38±54</i>	<i>7,5±2,6</i>	<i>28±10</i>	<i>26,7±9,3</i>	<i>11±3</i>	<i>27,6±11,4</i>	<i>81±36</i>	<i>42±10</i>
6	půda	29	8,7	7	8,8	23	25,7	205	45,1
7	půda	170	12,8	34	18,5	19	17,5	931	44,9
8	půda	435	4,2	615	44,2	15	8,6	1925	51,3
9	půda	399	9,3	34	18,2	12	8,5	269	43,2
10	půda	12	7,3	6	8,8	8	21,6	94	42,8
11	půda	66	6,7	21	15,0	11	18,2	140	53,5
<i>průměr±stand. odchylka</i>		<i>185±172</i>	<i>8,2±2,6</i>	<i>120±222</i>	<i>18,9±12,0</i>	<i>15±5</i>	<i>16,7±6,3</i>	<i>594±658</i>	<i>46,8±4,1</i>
12	halda	556	6,0	332	37,9	6	5,8	3260	46,2
13	halda	552	3,6	21	7,3	<0,5	0,0	6	2,1
14	halda	399	4,1	123	29,6	1	0,5	337	41,7
15	halda	520	4,4	161	32,3	<0,5	0,0	23	11,8
16	halda	795	7,2	60	31,7	5	3,8	136	37,9
<i>průměr±stand. odchylka</i>		<i>564±129</i>	<i>5,1±1,3</i>	<i>139±108</i>	<i>27,7±10,6</i>	<i>2±3</i>	<i>2,0±2,4</i>	<i>752±1259</i>	<i>28,0±17,6</i>
17 ^a	prach	172	12,5	27	24,3	11	25,0	36	37,9
18 ^b	půda	12	7,3	7	10,4	9	24,0	102	46,3
19 ^c	halda	408	4,3	119	29,0	1	0,5	345	43,2

* procentuální biodosažitelnost získaná poměrem biodosažitelného množství prvku s jeho celkovým obsahem ve vzorku podle vzorce 4

^a – duplikát vzorku 5

^b – duplikát vzorku 10

^c – duplikát vzorku 14

Ze studovaných vzorků půd byla naměřena nejnižší biodosažitelnost As u vzorku 8 (4,2 %), přestože u něj byla z tohoto typu vzorků analyticky zjištěna absolutně nejvyšší koncentrace As (10350 mg.kg⁻¹). Nejvyšší průměrná biodosažitelnost byla dokumentována u zinku (2,1 – 57,8 %), ale též u Cu a Pb byla výrazně vyšší než u As. Výjimkou je biodosažitelnost Pb u vzorků hald, která v průměru činí jen 2,0 % a u vzorků 13 a 15 bylo biodosažitelné množství pod limitem detekce.

Reprodukovatelnost a přesnost biodosažitelnosti studovaných prvků byla zkontrolována na třech duplikovaných vzorcích, po jednom z každého typu studovaných substrátů. Duplikáty vzorků 10 (dupl. vz. 18) a 14 (dupl. vz. 19) vykazovaly pro všechny studované prvky < 15%. U vzorku 5 (dupl. vz. 17) byl u biodosažitelnosti As, Cu a Zn zjištěn rozdíl < 16%, avšak u biodosažitelnosti Pb činil rozdíl téměř 38 %. Nižší přesnost a reprodukovatelnost této analýzy může být způsobena velmi nízkými koncentracemi prvků u některých vzorků.

Při porovnání biodosažitelnosti As u vzorků hald a pH těchto vzorků byla zjištěna velmi silná statistická závislost ($R^2=0,94$, $p<0,01$).

Pro odhad RBA As je nutné zjištěné hodnoty biodosažitelnosti přepočítat podle IVIVC vztahů. Jelikož zatím nebyl stanoven pevný vztah pro přepočet IVBA na RBA, jsou v Tab. 8. porovnány výsledky podle čtyř různých studií, které se touto problematikou zabývaly. Predikovaná hodnota RBA by podle studií Juhasz a kol. (2009 a 2014a) a Bradham a kol. (2011) byla vždy vyšší, než zjištěná hodnota biodosažitelnosti, přičemž v několika případech o více než 100 %. Výjimkou je studie Li a kol. (2015), podle které jsou RBA hodnoty vždy nižší než IVBA. Rozdílné výsledky jsou způsobeny zejména hodnotami průsečíků s osou y v rovnicích popisujících lineární regresi mezi hodnotami RBA a IVBA. Ačkoliv jsou tedy sklony přímek v lineárních vztazích podobné (0,54 – 0,99), dochází vlivem rozdílných hodnot průsečíků s osou y (-0,60 – 7,2) k nadhodnocení RBA As zejména u nízkých hodnot biodosažitelnosti. Zároveň lze pozorovat snižování rozdílů mezi hodnotami zjištěnými a odhadovanými se zvyšující se biodosažitelností.

Tab. 8. Predikce RBA hodnot z naměřených IVBA hodnot s využitím korelačních vztahů popsanych v Tab. 3

	č. vzorku	IVBA (%)	Juhasz a kol. 2009		Juhasz a kol. 2014a		Bradham a kol. 2011		Li a kol. 2015	
			RBA (%)	rozdíl (%)*	RBA (%)	rozdíl (%)*	RBA (%)	rozdíl (%)*	RBA (%)	rozdíl (%)*
prach	1	4,8	6,4	33,7	10,2	113,2	8,4	74,7	4,0	16,5
	2	4,3	5,9	37,5	9,9	129,4	8,1	86,8	3,6	17,9
	3	7,5	9,1	21,3	11,9	59,2	10,0	34,2	6,6	12,0
	4	10,3	11,9	15,2	13,7	32,6	11,8	14,2	9,3	9,8
	5	10,5	12,1	15,0	13,8	31,6	11,9	13,5	9,5	9,7
půda	6	8,7	10,2	18,3	12,7	46,2	10,8	24,4	7,7	10,9
	7	12,8	14,4	12,1	15,3	19,2	13,3	4,1	11,7	8,7
	8	4,2	5,8	38,6	9,8	134,3	8,0	90,5	3,4	18,3
	9	9,3	10,9	17,0	13,1	40,2	11,2	19,9	8,4	10,4
	10	7,3	8,9	21,8	11,8	61,4	9,9	35,8	6,4	12,2
	11	6,7	8,3	24,1	11,4	71,2	9,5	43,2	5,8	13,0
halda	12	6,0	7,6	26,8	11,0	82,8	9,1	51,9	5,2	14,0
	13	3,6	5,2	45,7	9,4	165,2	7,6	113,7	2,8	20,9
	14	4,1	5,7	39,4	9,8	138,0	8,0	93,2	3,3	18,6
	15	4,4	6,0	36,8	10,0	126,5	8,1	84,6	3,6	17,6
	16	7,2	8,8	22,2	11,7	62,9	9,9	36,9	6,3	12,3
	17 ^a	12,5	14,1	12,4	15,1	20,5	13,2	5,1	11,4	8,8
	18 ^b	7,3	8,9	22,0	11,8	62,0	9,9	36,2	6,4	12,2
	19 ^c	4,3	5,9	37,8	9,9	131,0	8,1	88,0	3,5	18,0

* - procentuální rozdíl mezi IVBA a RBA hodnotou

^a – duplikát vzorku 5

^b – duplikát vzorku 10

^c – duplikát vzorku 14

3.3.4 Úroveň znečištění vzorků podle metod MŽP

Pro zjištění úrovně znečištění zemín v dané lokalitě se v praxi nejvíce využívá Kritéria znečištění zemín, podzemní vody a půdního vzduchu dle metodického pokynu MŽP z 31. 7. 1996. Tato kritéria stanovují tři různé úrovně možné kontaminace a dávají tak poměrně objektivní pohled na celkovou míru znečištění daným prvkem. Kritérium C zde bylo zvoleno pro obytné oblasti, neboť všechny vzorky byly odebrány na území obce Kaňk. Méně využívaný je také novější Metodický pokyn MŽP – Indikátory znečištění pro ostatní plochy z ledna 2014, který zejména pro As stanovuje hranici znečištění velmi nízkou a je vhodnější spíše pro posuzování rizikových limitů Fe a Zn. Ostatními plochami se rozumí lokality ležící mimo průmyslově využívaná území. Porovnání zjištěných koncentrací As, Cu, Fe, Pb, S a Zn je v Tab. 9.

Tab. 9. Obsahy sledovaných prvků v porovnání s limity a indikátory znečištění zemín

Ukazatel	Kritéria znečištění zemín MŽP ze dne 31.7.1996 (v mg.kg ⁻¹)			Metodický pokyn MŽP 1/2014	Obsahy prvků v mg.kg ⁻¹										
	A	B	C-obyt.	Ostatní plochy	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
prach					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
As	30	65	70	0,61	125	393	174	87	1402						
Cu	70	500	600	3100	116	111	96	89	114						
Fe	-	-	-	55000	27510	29650	26280	28900	29800						
Pb	80	250	300	400	55	58	34	28	46						
Zn	150	1500	2500	23000	266	138	214	206	96						
půda					6	7	8	9	10	11					
As	30	65	70	0,61	335	1325	10350	4275	164	992					
Cu	70	500	600	3100	80	183	1393	187	68	140					
Fe	-	-	-	55000	22150	28550	65380	41380	20500	27100					
Pb	80	250	300	400	90	109	174	142	37	61					
Zn	150	1500	2500	23000	454	2075	3750	623	220	262					
halda					12	13	14	15	16						
As	30	65	70	0,61	9250	15500	9700	11800	11025						
Cu	70	500	600	3100	877	288	416	498	189						
Fe	-	-	-	55000	73980	92000	67700	78630	63950						
Pb	80	250	300	400	104	204	219	81	131						
Zn	150	1500	2500	23000	7050	280	808	195	359						

Vysvětlivky

- překročen limit A
- překročen limit B
- překročen limit C - obyt.
- překročen limit MŽP 1/2014

Na první pohled je patrné, že zejména As překračuje limity dané oběma směrnicemi ve všech případech. V případě vzorků hald je to dokonce o více než dva řády. Mírně zvýšené oproti indikátorům jsou také koncentrace Cu, Pb i Zn. Měď a zinek ale překračují kritérium C – obytl. jen u vzorků 8 a 12. Indikátory znečištění podle metodického pokynu MŽP 1/2014 byly překročeny jen v případě Fe (s výjimkou As) a to u materiálů, které přímo souvisí s haldami. Překročení kritéria C - obytl. a případně také indikátoru znečištění podle MŽP 1/2014 znamená, že úroveň znečištění má potenciál nepříznivého vlivu na lidské zdraví nebo životní prostředí a mělo by být dále zkoumáno. Z výsledků SBRC metody je však patrné, že výsledné biodosažitelné množství As a dalších prvků je řádově nižší, než jejich celkové koncentrace. Porovnáním biodosažitelného množství sledovaných prvků je znečištění zemin výrazně nižší (viz Tab. 10).

Tab. 10. Biodosažitelné množství prvků získané metodou SBRC a porovnání s kritérii znečištění zemin

Ukazatel	Kritéria znečištění zemin MŽP ze dne 31.7.1996 (mg.kg ⁻¹ sušiny)			Metodický pokyn MŽP 1/2014	Obsahy prvků v mg.kg ⁻¹ *					
	A	B	C-obytl.	Ostatní plochy						
prach					1	2	3	4	5	
As	30	65	70	0,61	6	17	13	9	147	
Cu	70	500	600	3100	23	48	18	27	24	
Pb	80	250	300	400	18	8	11	12	7	
Zn	150	1500	2500	23000	106	42	107	119	32	
půda					6	7	8	9	10	11
As	30	65	70	0,61	29	170	435	399	12	66
Cu	70	500	600	3100	7	34	615	34	6	21
Pb	80	250	300	400	23	19	15	12	8	11
Zn	150	1500	2500	23000	205	931	1925	269	94	140
halda					12	13	14	15	16	
As	30	65	70	0,61	556	552	399	520	795	
Cu	70	500	600	3100	332	21	123	161	60	
Pb	80	250	300	400	6	<0,5	1	<0,5	5	
Zn	150	1500	2500	23000	3260	6	337	23	136	

Vysvětlivky

	překročen limit A
	překročen limit B
	překročen limit C - obytl.
	překročen limit MŽP 1/2014
	biodosažitelné množství prvků získané pomocí SBRC metody

(Pro korektní porovnání by zde měly být uvedeny biodostupnosti sledovaných prvků. V současné době je ale stále problematické získat tyto hodnoty z hodnot biodosažitelnosti, a proto jsou zde uvedena data získaná SBRC metodou.)

Při uvážení biodosažitelného množství prvků nebyl ani v jednom případě překročena indikátor znečištění podle metodického pokynu MŽP 1/2014. Výjimkou je opět As, který by tuto hodnotu překročil ve všech případech. Míra kontaminace arzenem je zde výrazně nižší než v předchozím případě a přesahuje kritérium C – obytl. jen u vzorků s celkovými koncentracemi As > 1000 mg.kg⁻¹. Zvýšené oproti limitům jsou zde u některých vzorků stále obsahy Cu a Zn, jejichž biodosažitelnost byla ze všech studovaných prvků nejvyšší. Biodosažitelné množství nebylo stanoveny pro Fe a S, proto v této tabulce nejsou uvedeny.

4. DISKUZE

Celkové koncentrace arzeny ve vzorcích prachů, půd a hald na Kaňku ve všech případech přesahovaly nejvyšší kritéria stanovená vyhláškou MŽP ze dne 31. 7. 1996 a metodickým pokynem MŽP – Indikátory znečištění 1/2014. Nejvyšší obsahy arzeny byly nalezeny podle očekávání v důlních haldách, ale podobně vysoké koncentrace byly zjištěny i u některých vzorků půd situovaných na povrchu hald s vegetačním pokryvem či v jejich blízkosti. Z toho lze vyvodit, že kontaminace As na Kaňku je spojena převážně s haldovým materiálem, k jehož roznášení do okolních půd docházelo zejména v minulosti. V té době nebylo s důlními odpady nakládáno v souladu s ochranou životního prostředí a zároveň některé z hald byly po dlouhou dobu obnažené pro eolickou a vodní erozi. Tento fakt dobře dokumentují fotografie Kaňku z první poloviny minulého století, které ukazují, že značná část rozsáhlých hald v obci nebyla dosud pod vegetačním pokryvem a zřejmě ani nebyla překryta půdním pokryvem (Kořan 1950; Bílek a kol. 1965). V současnosti je roznášení kontaminovaného materiálu z hald spojeno zejména s antropogenní činností, neboť haldy jsou již zarostlé a k jejich odkrytí dochází zejména při stavební činnosti. Pravděpodobné šíření arzeny z hald do okolních půd dokládají i mineralogické výsledky. Vzorky půd s vysokými koncentracemi arzeny obsahovaly minerály typické pro haldy s kyselým pH a primárně vysokým obsahem sulfidů, zejména Fe-arzeničnany, minerály jarositové skupiny a reliktů primárních sulfidů (pyrit, arzenopyrit). Tyto fáze vznikají a jsou stabilní v kyselém prostředí (Majzlan a kol. 2012), které se v půdách nevyskytuje. Při neutrálním pH půd dochází k jejich rozpouštění a tvoření nových fází stabilních za těchto podmínek (Ca-Fe-arzeničnany a Fe oxidy a hydroxidy). Zároveň byla zjištěna velmi silná statistická závislost mezi distribucí As a Fe, která též může poukazovat na spojitost kontaminovaného materiálu s haldami.

V rozporu s tím jsou koncentrace Cu, Pb a Zn u vzorků hald relativně nízké a především srovnatelné s jejich koncentracemi ve vzorcích půd, což naznačuje, že jejich zdrojem nemusí být haldový materiál. Podle Horáka a Hejcmana (2016) je zdroj a distribuce těchto kovů spojena s hutněním rud v kutnohorském revíru. Zdrojem kontaminace As a zejména Cu, Pb a Zn tedy pravděpodobně nejsou jen haldy, ale také historické hutnění a upravování rud na Kaňku a v jeho okolí.

Biodosažitelnost arzeny úzce souvisí s mineralogií vzorků (Meunier a kol. 2010), ale také s hodnotou pH. Rozpustnost jednotlivých minerálních fází při daném pH zásadně ovlivňuje množství As uvolněného do roztoku. Ačkoliv jsou tedy celkové koncentrace arzeny nejvyšší u vzorků hald, výsledná procentuální biodosažitelnost je zde nejnižší ze všech typů vzorků, jelikož jsou zde v nejvyšší míře přítomny málo rozpustné fáze As (arzenopyrit, skorodit), které jsou nejvíce stabilní v kyselém prostředí (Fe-arzeničnany). Ve vzorcích haldoviny s vyšším pH dochází k rozpouštění těchto fází a utváření stabilnějších minerálů (např. Ca-Fe-arzeničnanů), které jsou ale zároveň v gastrickém prostředí více rozpustné (Meunier a kol. 2010). Z tohoto důvodu lze pozorovat velmi silnou statistickou závislost ($R^2=0,94$, $p<0,01$) mezi pH a procentuální biodosažitelností u vzorků hald.

U vzorků půd dochází ke zvýšení biodosažitelnosti As, jelikož vlivem neutrálního pH zde dochází k utváření více rozpustných fází As v kyselém gastrickém prostředí. I zde lze u vzorku 8 pozorovat snížení relativní biodosažitelnosti vlivem nízkého pH, ačkoliv statistická závislost mezi pH a biodosažitelností je u vzorků půd výrazně nižší ($R^2=0,65$, $p<0,01$) než u vzorků hald. Do určité míry na to může mít vliv organický uhlík (Dobran a Zagury 2006), jehož přítomnost též zvyšuje biodosažitelnost As a který byl u vzorků půd nalezen ve zvýšeném množství (až 12 hm. %).

Ačkoliv je Cu, Pb i Zn v půdách a prachu od silnice podobně jako As vázán především do HFO, tyto kovy vykazují výrazně vyšší procentuální biodosažitelnosti. To je s nejvyšší pravděpodobností způsobené odlišným chemickým chováním těchto prvků, neboť Cu, Pb a Zn se v rozpuštěném stavu vyskytují v podobě kationtů, zatímco As vytváří anionty. Při snížení pH na hodnoty blízké gastrickému prostředí jsou kationty kovů na rozdíl od As mobilní a nedochází k jejich efektivní

adsorpci na povrchy HFO v haldovém materiálu (Webster a kol. 1998). Tomu mechanismu nasvědčuje i odlišná relativní biodosažitelnost mezi jednotlivými kovy, která obecně roste od $Cu < Pb < Zn$. Tato posloupnost přesně odpovídá klesající afinitě těchto prvků adsorbovat se na HFO fáze (Webster a kol. 1998).

Při snaze predikovat reálné hodnoty biodostupnosti podle čtyř různých studií byly získány poměrně rozdílné hodnoty, které jsou, s výjimkou studie Li a kol. (2015), vyšší než hodnoty biodosažitelnosti. Všechny tyto vztahy však byly stanoveny na souboru vzorků, u kterých byla zjištěná biodosažitelnost výrazně vyšší než v této práci. Aplikace dříve zjištěných vztahů je tedy poměrně problematická. Ke každému souboru vzorků je potřeba přistupovat individuálně a na základě jiných studií zatím není možné přesně a správně hodnoty biodostupnosti predikovat. I z toho důvodu bylo pro porovnání s identifikátory znečištění zemin použito dat z in vitro pokusu.

Porovnáním celkových koncentrací a biodosažitelného množství sledovaných prvků bylo zjištěno, že celkové obsahy prvků mohou vést ke zbytečnému nadhodnocení míry kontaminace dané lokality. I přes to však byly nalezeny hodnoty biodosažitelného As, které přesahovaly dané limity, a to nejen u vzorků z hald, ale také v půdách a jednom vzorku prachu. Ačkoliv tedy aplikace biodosažitelnosti zmírňuje míru uvažované kontaminace, je patrné, že na území Kaňku je v různých substrátech přítomno vysoké množství kontaminantů, které mohou být potenciálně nebezpečné pro zdraví lidí. Obyvatelé Kaňku by tedy měli dbát zvýšené opatrnosti při manipulaci s půdami a zejména s haldovým materiálem. Vysoká míra kontaminace zjištěná u vzorku prachu odebraného z vedlejší prašné silnice také upozorňuje na nutnost zkvalitnění a zpevnění místních komunikací, případně na úpravu hald takovým způsobem, aby nedocházelo k roznášení haldového materiálu automobilovou dopravou.

5. ZÁVĚR

Vysoké obsahy arzenu a dalších kontaminantů nalezené v některých vzorkách prachu a půd v obci Kaňk mohou představovat značnou míru rizika pro místní obyvatele. Pomocí chemické a mineralogické analýzy bylo zjištěno, že hlavním zdrojem arzenu v půdách a prachu jsou historické haldy na území obce. Nešetrným nakládáním s důlními odpady v minulosti se haldový materiál dostal na soukromé pozemky a do půd na zahradách. Zároveň zde dochází k roznášení haldových materiálů pomocí automobilové dopravy zejména na vedlejších nezpevněných komunikacích, k nimž v mnoha případech haldy bezprostředně přiléhají. Pro zamezení šíření kontaminace by se tedy měla striktně dodržovat nařízení o zákazu stavební činnosti v blízkosti hald. Při zpevnění místních prašných komunikací a jejich důsledném udržování by se také mohlo zamezit šíření znečištění vlivem dopravy.

Množství biodosažitelného As zjištěné u vzorků hald velmi závisí na hodnotě pH a mineralogii. Arzenové fáze stabilní za kyselého pH jsou v gastrickém prostředí málo rozpustné a procentuální biodosažitelnost je u tohoto typu vzorků nejnižší. Silná závislost zjištěná mezi hodnotou pH a biodosažitelností As může být jedním z klíčových faktorů při sestavování a přijímání sanačních opatření. Pokud by došlo ke zvýšení pH kyselých hald (např. jejich zavezením zeminami s vyšším pH), pravděpodobně dojde ke zvýšení biodosažitelného množství As vlivem vzniku fází arzenu více rozpustných v kyselém gastrickém prostředí.

Snížení míry rizika při zohlednění biodosažitelného množství prvků je zřejmé při porovnání s kritérii MŽP pro určení míry znečištění zemin. Ačkoliv je zejména v případě arzenu míra kontaminace stále vysoká, představuje nyní výrazně nižší riziko. Tento fakt ukazuje na nadhodnocování reálných rizik v současné praxi a zároveň by mohl přinést finanční úlevu při plánování odpovídajících sanačních opatření.

6. SEZNAM LITERATURY

- Basta N.T., Foster J.N., Dayton E.A., Rodriguez R.R., Casteel S.W., 2007. The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soil. *J. Environ. Health Sci. Part A*, 42:1275-1281.
- Basta N.T., Juhasz A.L., 2014. Using In Vivo Bioavailability and/or In Vitro Gastrointestinal Bioaccessibility Testing to Adjust Human Exposure to Arsenic from Soil Ingestion. *Mineralogy & Geochemistry*, 79: 451-472.
- Bílek, J., Hoffman, V., Trdlička, Z., 1965. Kutnohorské odvaly. *Sborník Oblastního muzea v Kutné Hoře, řada geologicko-báňská*, 7: 1–45.
- Bradham K.D., Scheckel K.G., Nelson C.M., Seales P.E., Lee G.E., Hughes M.F., Miller B.W., Yeow A., Gilmore T., Harper S., Thomas D.J., 2011 Relative bioavailability and bioaccessibility and speciation of arsenic in contaminated soils. *Environ. Health Perspect*, 119: 1629-1634.
- Bright D. A., Richardson G. M., Dodd M., 2006. Do current standards of practice in Canada measure what is relevant to human exposure at contaminated sites? I: A discussion of soil particle size and contaminant partitioning in soil. *Human Ecol. Risk Assess.*, 12: 591.
- Čížek J., Hašková M., Nekl M., Raus M., Šráček O., Vencelides Z., Zýval V., 2011. *Závěrečná zpráva s hodnocením rizik - OÚM ID0314 Petr 6, Velké Svatoňovice (2. etapa prací). Provedení průzkumných a analytických prací na vybraných lokalitách a hodnocení rizikových úložišť těžebních odpadů*. MS Geofond Praha (P000018), 49 str., 15 příl.
- Čížek J., Pechar T., Raus M., Fulková J., Bílek O., Hájek M., Karnetová L., Zýval V., 2015. *Aktualizace stavu nejvíce rizikových úložných míst těžebního odpadu v roce 2015, OÚM ID 1889, Štola Josef II, Stříbro, okres Tachov*. MS Geofond Praha, 40 str.
- DIN, 2000. Soil quality-absorption availability of organic and inorganic pollutants from contaminated soil material. *Standard DIN E19738*. Berlin. Deutsches Institut für Normung e.V.
- Denys S., Caboche J., Tack K., Rychen G., Wragg J., Cave M., Jondreville C., Feidt C., 2012. In vivo validation of the unified BARGE method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 46: 6252-6260.
- Dobran S., Zagury G. J., 2006. Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Sci. Total. Environ.*, 364: 239–250.
- Hamel S.C., Buckley B., Lioy P.J., 1998. Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. *Environ. Sci. Technol.*, 32(3): 358-362.
- Horák J., Hejzman M., 2016. 800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic)—spatial and multivariate meta-analysis of contamination studies. *Journal of Soils and Sediments*, 16(5): 1584–1598.
- ICDD, 2003. *PDF-2 database*. Newton Square, PA: International Centre for Diffraction Data
- Inventarizace úložných míst, ČGS. <http://mapy.geology.cz/gisviewer/?mapProjectId=17>, 18.8.2016
- Juhasz A.L., Smith E., Weber J., Rees M., Rofe A., Kuchel T., Sansom L., Naidu R., 2007. Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. *Chemosphere*, 69: 961-966.
- Juhasz A.L., Weber J., Smith E., Naidu R., Rees M., Rofe A., Kuchel T., Sansom L., 2009. Assessment of Four Commonly Employed in Vitro Arsenic Bioaccessibility Assays for Predicting in Vivo Relative Arsenic Bioavailability in Contaminated Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 9487–9494.

- Juhasz A.L., Weber J., Smith E., 2011. Influence of saliva, gastric and intestinal phases on the prediction of As relative bioavailability using the unified Bioaccessibility Research Group of Europe method (UBM). *J. Hazard. Mater.*, 197: 161–168.
- Juhasz A.L., Basta N.T., Smith E., 2013. What is required for the validation of in vitro assays for predicting contaminant relative bioavailability? Considerations and criteria. *Environmental Pollution* 180: 372-375.
- Juhasz A.L., Smith E., Nelson C., Thomas D.J., Bradha K., 2014a. Variability Associated with As in Vivo–in Vitro Correlations When Using Different Bioaccessibility Methodologies. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 11646–11653.
- Juhasz A.L., Herde P., Herde C., Boland J., Smith E., 2014b. Validation of the Predictive Capabilities of the Sbrc-G in Vitro Assay for Estimating Arsenic Relative Bioavailability in Contaminated Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 12962-12969.
- Juhasz A.L., Herde P., Herde C., Boland J., Smith E., 2015. Predicting Arsenic Relative Bioavailability Using Multiple in Vitro Assays: Validation of in Vivo–in Vitro Correlations. *Environ. Sci. Technol.*, 49: 11167-11175.
- Kelley M.E., Brauning S.E., Schoof R.A., Ruby M.V., 2002. *Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil*. Battelle Press, Columbus (Ohio), 124 str.
- Kořan J., 1950. *Dějiny dolování v rudním okrsku kutnohorském*. Praha (ČR), Vědecko-technické nakladatelství, Geotechnica, svazek 11.
- Li J., Li K., Cui X., Basta N.T., Li L., Li H., Ma L.Q., 2015. In vitro bioaccessibility and in vivo bioavailability in 12 contaminated soils: Method comparison and method development. *Sci. Total. Environ.*, 532: 812-820.
- Metodický pokyn MŽP, 1996. *Kritéria pro znečištění zemin, podzemní vody a půdního vzduchu*. Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha.
- Metodický pokyn MŽP, 2014. *Indikátory znečištění*. Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha
- Meunier L., Walker S.R., Wragg J., Parsons M.B., Koch I., Jamieson H.E., Reimer K.J., 2010. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 2267-2674.
- Meunier L., 2011. *Physico-chemical parameters influencing the bioaccessibility of arsenic from tailings and soils*. Ph.D. Dissertation. Royal Military College of Canada, Kingston, ON (Canada).
- Majzlan J., Drahota P., Filippi M., Grevel K.D., Kah W.A., Plášil J., 2012. Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaňkite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), and FeAsO_4 . *Hydrometallurgy*, 117–118: 47–56.
- Majzlan J., Drahota P., Filippi M., 2014. Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Mineralogy and Geochemistry*, 79: 17–184.
- Pansu M., Gautheyrou J., 2006. *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 993 str.
- Patterson J.K., Lei X.G., Miller D.D., 2008. The pig as an experimental model for elucidating the mechanisms governing dietary influence on mineral absorption. *Exp. Biol. Med.*, 233: 651-664.
- Pauliš P., Mikuš M., 1998. *Stříbrná stezka – hornická naučná stezka v Kutné Hoře*, Martin Bartoš – Kuttna, Kutná Hora. 59 str.

- Rodriguez R.R., Basta N.T., Casteel S.W., Pace L.W., 1999. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 642-649.
- Rodriguez R.R., Basta N.T., Casteel S.W., Armstrong F.P., Ward D.C., 2003. Chemical extraction methods to assess bioavailable As in contaminated soil and solid media. *J. Environ. Qual.*, 32: 876-884.
- Ruby M.V., Davis A., Kempton J.H., Drexler J.W., Bergstrom P.D., 1992. Lead bioavailability: Dissolution kinetics under simulated gastric conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1242-1248.
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C.M., 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 422-430.
- Ruby M. V., Schoof R., Brattin W., Goldade M., Post G., Harnois M., Mosby D.E., Casteel S.W., Berti W., Carpenter M., Edwards, D., Cragin D., Chappell W., 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3697-3705
- USEPA, 1989. *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A)*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, EPA, 540/1: 89-102.
- USEPA, 2007. *Guidance for Evaluating the Oral Bioavailability of Metals in Soils for Use in Human Health Risk Assessment*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, OSWER, 9285.7: 80.
- USEPA, 2012. *Recommendation for default value for relative bioavailability of arsenic in soil*. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response OSWER, 9200.1: 113.
- Vyhláška č. 13, 1994 Sb. Limity ukazatelů znečištění půd náležících do zemědělského půdního fondu. Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha.
- Vyhláška č. 369, 2004 Sb. o projektování, provádění a vyhodnocování geologických prací, oznamování rizikových geofaktorů a o postupu při výpočtu zásob výhradních ložisek. Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha.
- Walker S.R., Parsons M.B., Jamieson H.E., Lanzirotti A., 2009. Arsenic mineralogy of near-surface tailings and soils: Influences on arsenic mobility and bioaccessibility in the Nova Scotia gold mining districts. *Can. Mineral.*, 47: 533-556.
- Webster J.G., Swedlund P.J., Webster K.S., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1361-1368.
- Weis C.P., LaVelle J.M., 1991. Characteristics to consider when choosing an animal model for the study of lead bioavailability. *Chem. Speciation Bioavailability*, 3: 113-119.
- Wragg J., Cave M., Basta N., Brandon E., Casteel S., Denys S., Gron C., Oomen A., Reimer K., Tack K., Van de Wiele T., 2011. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Sci. Total. Environ.*, 409: 4016-4030.