

Srovnání aktuálních a kritických obsahů Cd, Hg a Pb v organickém horizontu půd v oblasti Doupovských hor

Comparison of actual and critical contents of cadmium, mercury and lead in top organic soils in the area of the Doupovské hory Mts.

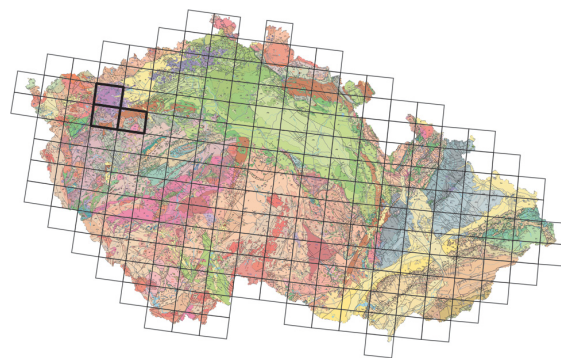
TAMARA SIDORINOVÁ – IRENA SKOŘEPOVÁ – ILJA KNĚSL

Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5;
irena.skorepova@geology.cz, tamara.sidorinova@geology.cz,
ilja.knesl@geology.cz

Key words: top organic soil, critical contents, critical loads, risk elements, cadmium, lead, mercury, Doupovské hory Mts.

Summary: Risk elements Cd, Hg and Pb are potentially highly biotoxic. Data on contents of these elements, a total of 94 samples, in the top organic soils in the area of the Doupovské hory Mts. were collected in the framework of geological mapping at 1 : 25 000 scale. The contents of these elements are published in The Explanatory Notes to the geological map. They are compared with the maximum tolerable values in the soils by the Regulation of the Ministry of Environment No. 13/1994 Sb., related to the law on the protection of the agricultural land (334/92 Sb.). Another possible approach is to calculate the critical contents and the critical loads which are recommended in the International legal documents of the European Economic Commission of the United Nations.

Critical content of elements which represent potential risks to plants and edaphon are calculated for 94 samples. The differences between the actual and the critical contents of Cd, Hg and Pb are shown in the grid maps. Exceedances of critical contents of cadmium are found only in two samples, the exceedances vary from 0.4 to 1.2 ppm Cd. Exceedances of critical contents of mer-



(11-22 Kadaň, 11-24 Žlutice, 12-13 Jesenice)

cury are found in four samples and they vary from 0.03 to 0.31 ppm Hg. The lead content is exceeded at 16 localities, there are greater exceedances on the acidic substrates than on the basic substrates. Exceedances range from 0.4 to 61.6 ppm Pb.

Two soil profiles were selected for the expression of changes in the content of elements with depth. One soil profile was done on a locality with basic substrate and the other one on an acid substrate. The contents of Hg and Pb usually decrease with profile depth and depend on the amount of soil organic matter and pH. Lead and mercury well-correlate with the organic C_{tot} . But only mercury in light sandy soils on acid substrates can pose an increased risk of the groundwater contamination.

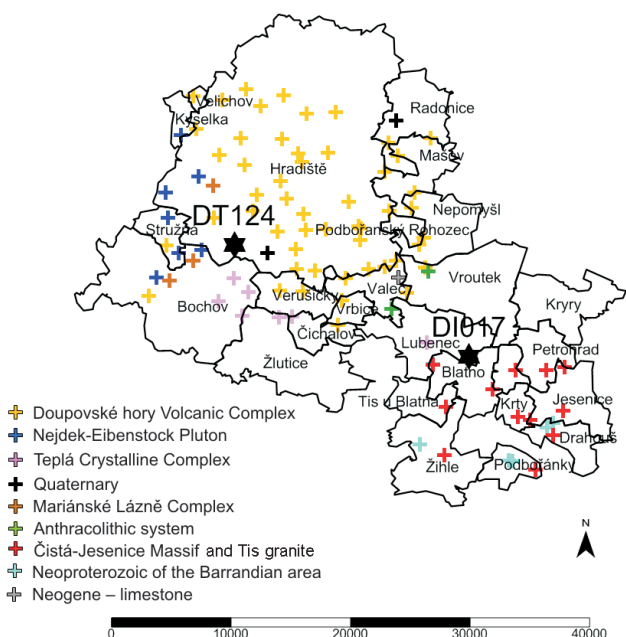
V rámci projektu geologického mapování 1 : 25 000 v oblasti Doupovských hor a čistecko-jesenického masivu, které probíhalo v letech 2011–2014, vznikl soubor dat obsahů rizikových prvků v povrchových vrstvách půd (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V a Zn). Výsledky analýz půd jsou publikovány ve Vysvětlivkách k jednotlivým mapovým listům 11-224 Valeč, 11-241 Bočov a 12-133 Jesenice, data k listům 11-223 Kyselka a 11-224 Nepomyšl jsou dostupné v archivu České geologické služby (Hradecký et al. 2012, Dvořák et al. 2013, Mlčoch et al. 2014, Seifert et al. v tisku). Ve Vysvětlivkách jsou obsahy rizikových prvků porovnávány s maximálně přípustnými hodnotami v půdách, danými Vyhláškou MŽP 13/1994 Sb., vztahující se k zákonu na ochranu zemědělských půd (334/92 Sb.).

Další možný přístup k hodnocení rizikivosti obsahů nebezpečných prvků v půdách jsou výpočty kritických obsahů a zátěží, které jsou doporučovány i v mezinárodních smluvních dokumentech Evropské hospodářské komise

Spojených národů (EHK OSN). První studie a výpočty kritických zátěží v ČR byly zaměřeny na terrestrické ekosystémy zohledňující ochranu lidského zdraví prostřednictvím ochrany pitných vod před kontaminací Cd, Pb a Hg (Skořepová et al. 2006). Na funkci ekosystémů byla zaměřena např. publikace porovnávající vliv těžkých kovů v půdách na mikrobiotu (Růžek et al. 2005). V předložené práci jsme se zaměřili rovněž na rizikové prvky Cd, Pb a Hg, na výpočet jejich kritických obsahů a na mapování ploch s nadkritickými obsahy v zájmové oblasti Doupovských hor a čistecko-jesenického plutonu.

Metodika

Oblast Doupovských hor a čistecko-jesenického plutonu byla vybrána pro ucelený soubor dat – analýz rizikových prvků a pH lesních půd, luk a zatravněných ploch. Z geologického hlediska spadá převážná část odběrových lokalit



Obr. 1. Odběrová místa s barevně vyznačeným podložím, černou hvězdičkou jsou označena místa odběru půdních profilů.
Fig. 1. Sampling localities with different colour bedrocks, black stars are sampling points of soil profiles.

(obr. 1) do oblasti doupovského vulkanického komplexu, který je tvořen bazickými terciárními vulkanity (nefelinity, analcimity, tefrity, essexity aj.). Menší část odběrových lokalit s podložím relativně kyselých hornin (granitů, granodioritů) spadá do oblasti čistecko-jesenického a nejdecko-eibenstockského plutonu.

Pro tvorbu schematických map nadkritických obsahů Cd, Pb a Hg byly využity výsledky analýz zhotovených v laboratořích ČGS na Barrandově, provedené v rámci geochemie půd na území listů 11-224 Valeč, 11-241 Bochov, 12-133 Jesenice, 11-223 Kyselka a 11-224 Nepomyšl. Prvky Cd a Pb byly stanoveny z výluhu směsí kyselin metodou ICP-MS na přístroji XSeries2, Hg byla stanovena pyrolytickým rozkladem vzorku spektrofotometricky na přístroji AMA, data reprezentují celkové obsahy sledovaných prvků.

Metodikou vyhodnocení kritických obsahů uvedených těžkých kovů je možné nalézt v mapovacím manuálu pracovní skupiny mezinárodního programu spolupráce pro modelování a mapování EHK OSN (CLRTAP 2015). Mapová schémata byla zpracována v geografickém programu Surfer 12. Výsledné gridové mapky zájmového území představují rozdíl mezi aktuálními a kritickými obsahy Cd, Pb a Hg.

Kritické obsahy Cd a Pb v půdě (rovnice 1, 2) zohledňují možná rizika pro mikroedafon, rostlinné druhy a makroedafon (De Vries et al. 2004). Rovnice (1, 2) uvádí výpočet reaktivního kritického množství Cd a Pb v půdě v závislosti na pH a obsahu organické hmoty v půdě.

$$\text{Log } \text{Cd}_{\text{soil, crit}} = 0,33 \cdot \text{pH} + 1 \cdot \text{Log } (\text{OM})_{\text{soil}} - 7,32 \quad (1)$$

$$\text{Log } \text{Pb}_{\text{soil, crit}} = 0,11 \cdot \text{pH} + 0,66 \cdot \text{Log } (\text{OM})_{\text{soil}} - 4,74 \quad (2),$$

kde

$\text{Cd}_{\text{soil, crit}}$, $\text{Pb}_{\text{soil, crit}}$ = reaktivní kritický obsah daného stopového prvku v půdě v mol kg^{-1} ,

pH = pH půdy,

$(\text{OM})_{\text{soil}}$ = obsah organické hmoty v půdě v % (bylo vypočteno jako $1,72 \cdot \text{C}_{\text{org}}$).

Vzhledem k tomu, že výsledné kritické hodnoty $\text{Cd}_{\text{soil, crit}}$ a $\text{Pb}_{\text{soil, crit}}$ se týkají celkového reaktivního obsahu v půdě (odpovídají analýze v $0,43 \text{ M HNO}_3$) a obsahy v oblasti naměřené představují celkové obsahy, byl proveden přepočtení celkových obsahů Cd a Pb na celkové reaktivní obsahy podle následující rovnice (3):

$$\text{Log } (\text{M})_{\text{re}} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{Log } (\text{M})_{\text{AR}} + \beta_2 \cdot \text{Log } (\text{OM})_{\text{soil}} + \beta_3 \cdot \text{Log } (\text{clay}) \quad (3),$$

kde

$(\text{M})_{\text{re}}$ = reaktivní obsah kovu (Cd nebo Pb) v půdě (mg.kg^{-1}),

$(\text{M})_{\text{AR}}$ = celkový obsah kovu (Cd nebo Pb) v půdě (mg.kg^{-1}),

$(\text{OM})_{\text{soil}}$ = obsah půdní organické hmoty v % (bylo vypočteno jako $1,72 \cdot \text{C}_{\text{org}}$),

(clay) = obsah jílu v půdě v %,

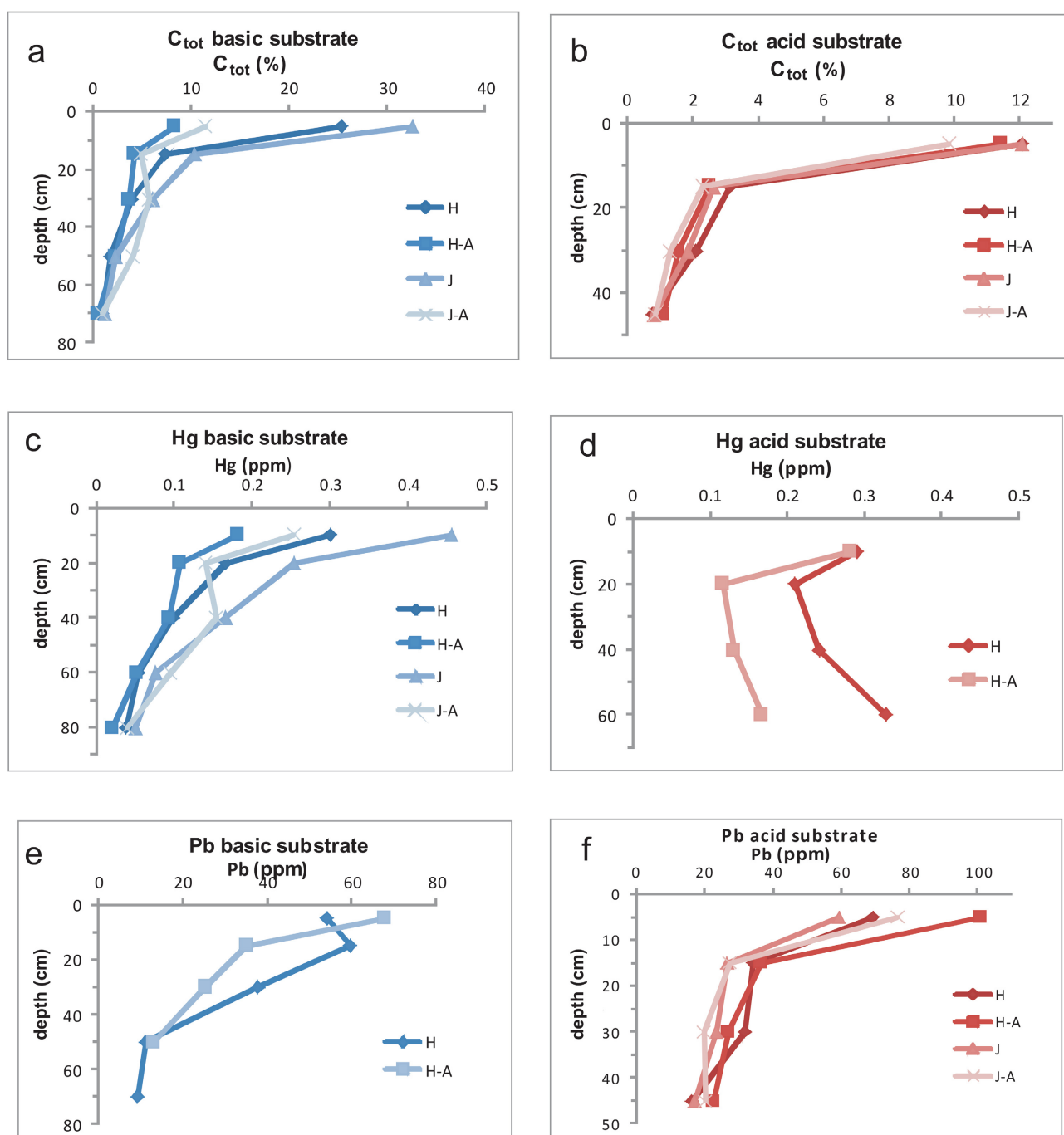
β_0 , β_1 , β_2 , β_3 = koeficienty pro Cd: $-0,089$, $1,075$, $0,022$, $-0,062$,

β_0 , β_1 , β_2 , β_3 = koeficienty pro Pb: $-0,263$, $1,089$, $0,031$, $-0,112$.

Aktuální reaktivní obsahy Cd a Pb byly porovnány s vypočtenými kritickými obsahy a jejich rozdíl byl mapově zpracován. Kritický obsah Hg v organickém horizontu půd byl stanoven na $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Meili et al. 2003) a porovnán přímo s naměřenými hodnotami Hg v půdách.

Pro vyjádření změn obsahu prvků s hloubkou půdního profilu byly v roce 2015 odebrány dva půdní profily. Lokality pro odběr byly vybrány s odlišným podložím – bazickým a kyselým. Lokalita s bazickým podložím, s terciérním bazaltem doupovského vulkanického komplexu (DT124, list 11-241 Bochov) a lokalita s kyselým podložím, s biotitickým granitem kambrického tiského masivu (DI017, list 12-133 Jesenice). Oba profily byly odebrány pro kontrolu dvakrát. Vzorky půdního profilu byly odbírány ruční sondírkou, do hloubky, kam to bylo možné. Profil půdy nad bazickým substrátem byl odebrán do hloubky 80 cm (0–10 cm, 10–20 cm, 20–40 cm, 40–60 cm a 60–80 cm), profil nad kyselým substrátem do hloubky 50 cm (0–10 cm, 10–20 cm, 20–40 cm a 40–50 cm). Poté byly vzorky usušeny a síťovány na sítěch o velikosti ok 2 mm a 0,063 mm. Tyto hranice byly zvoleny v souladu se zrnitostní hranicí písku (2 mm) a prachu (0,063 mm). Písečná frakce byla označena jako H (hrubá), prachová J (jemná). Chemické analýzy byly provedeny stejnými metodami jako v mapovacích úkolech.

Laboratorně byla dosud analyzována jen Hg, pro analýzu Pb byla proto zvolena metoda měření přenosným rentgenfluorescenčním analyzátozem (RFA). Pro měření koncentrace prvků byl použit spektrometr Delta Premium 50 (Olympus Innov-X Ltd. USA). Podrobnější popis a podmínky měření jsou uvedeny v článku Knésla et al. (2015).



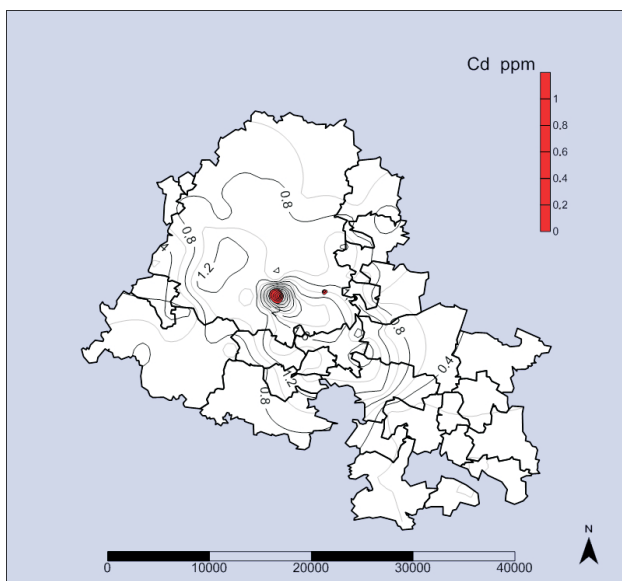
Obr. 2. Změny v celkovém obsahu C_{tot} , Hg a Pb v půdním profilu na lokalitě s bazickým (a, c, e) a kyselým substrátem (b, d, f). H a H-A je označení pro hrubou frakci $63 \mu\text{m}$ – 2 mm , J a J-A pro frakci jemnou $\leq 63 \mu\text{m}$.

Fig. 2. Changes in the total content of C_{tot} , Hg and Pb in the soil profile at the locality with basic substrate (a, c, e) and acid substrate (b, d, f). H and H-A is a coarse fraction $63 \mu\text{m}$ – 2 mm , J and J-A is fine fraction $\leq 63 \mu\text{m}$.

Výsledky

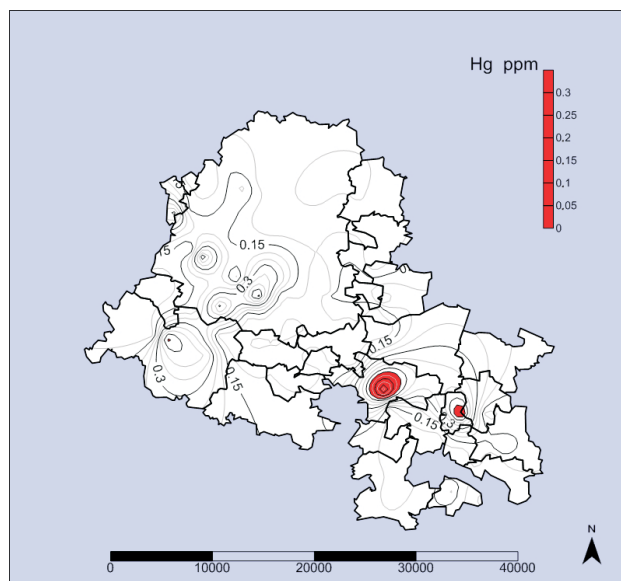
Jak naznačuje vyhodnocení chemismu Hg a Pb u dvou půdních profilů, obsahy sledovaných rizikových prvků kolísají především v závislosti na množství organické hmoty a pH půd (obr. 2). Kritické obsahy byly vypočteny pro Cd a Pb, pro Hg byl kritický obsah stanovený na $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v půdě převzat z literatury. Nadkritické obsahy Cd, Pb a Hg byly vypoč-

teny jako rozdíl jejich reaktivních obsahů v půdě a kritických obsahů, které zohledňují riziko toxicity pro mikrobiotu a rostlinná společenstva. Výsledky nadkritických hodnot obsahů rizikových prvků byly zpracovány do schematických mapek zájmové oblasti a jsou uvedeny v obr. 3 pro kadmium, v obr. 4 pro olovo a v obr. 5 pro rtuť. Uvedené výsledky představují množství sledovaných rizikových prvků v organickém horizontu půd do hloubky cca 3 cm.



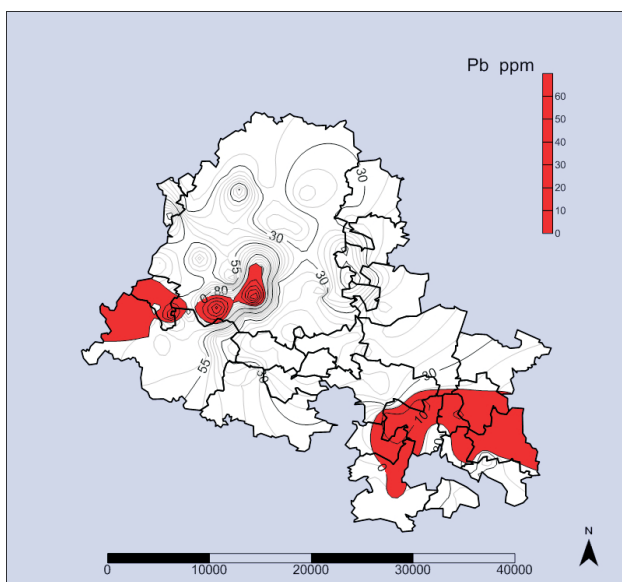
Obr. 3. Nadkritické množství Cd v povrchových vrstvách půd studované oblasti.

Fig. 3. Exceedance of critical Cd contents in the top soils.



Obr. 5. Nadkritické množství Hg v povrchových vrstvách půd studované oblasti.

Fig. 5. Exceedance of critical Hg contents in the top soils.



Obr. 4. Nadkritické množství Pb v povrchových vrstvách půd studované oblasti.

Fig. 4. Exceedance of critical Pb contents in the top soils.

Diskuse

Sledované rizikové prvky Cd, Hg a Pb mají vysoký stupeň potenciální biotoxicity (Beneš 1993). V kontaminovaných oblastech zůstává převážná část Cd v horních 3 cm půdy. Ve vlhkých oblastech je pohyb do spodních částí profilu intenzivnější. Kadmium se asimiluje rostlinami, pro něž příliš toxické není, ale je toxické pro živočichy (Beneš – Pabianová 1987). V půdě se vyskytuje jako Cd^{2+} , důležitou roli rozpouštění hraje půdní pH. S rostoucí hodnotou pH klesá rozpustnost Cd. V alkalických půdách je Cd značně imobilní. To se projevuje také velmi ojedinělými nadkritický-

mi obsahy. Ze všech 94 sledovaných lokalit je kadmium svým reaktivním obsahem překročeno pouze na dvou lokalitách (obr. 3).

Olovo je velmi málo mobilní prvek, v kyselém prostředí se mobilita zvyšuje (při pH 4–5,5). Příjem rostlinami se snižuje v zásaditém prostředí. Organická hmota Pb dost silně váže, pravděpodobně silněji než jílové minerály, a je příčinou kumulace Pb v humusovém horizontu půd. Jeho relativně malá pohyblivost v půdách je příčinou většího překročení reaktivních obsahů olova v porovnání s kritickými obsahy, než je tomu u kadmia. Z celkového počtu 94 lokalit je olovo překročeno na šestnácti lokalitách, převážně na území čistecko-jesenického a nejdecko-eibenstocského plutonu a v menší míře i na území vulkanického komplexu Doupovských hor (obr. 4).

Anorganická Hg je dobře adsorbována organickou hmotou, kumuluje se ve svrchním horizontu a snižuje se migrace v půdě, organické sloučeniny Hg (methyl, ethyl) jsou rostlinami velmi dobře přijímány (Beneš – Pabianová 1987). Pro vysokou afinitu Hg k organické hmotě byla stanovena jedna limitní (kritická) hodnota pro obsah Hg v půdě, a to na $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Tento limit byl překročen pouze na čtyřech lokalitách (obr. 5), především v oblasti čistecko-jesenického plutonu a tepelského krystalinika.

Vzhledem ke skutečnosti, že vzorky půd byly odebrány ze svrchního organického horizontu, je obsah sledovaných těžkých kovů ovlivňován především kvalitou půdní organické hmoty a hodnotami pH půd než bezprostředně horninovým podložím. Avšak právě kvalita organické hmoty (obsah půdního organického uhlíku) i pH závisí do určité míry na geologickém podkladu. Kromě typu vegetačního pokryvu a způsobu hospodaření jsou kvalita a množství půdní organické hmoty závislé na množství biomasy, které se během vegetační sezóny vyprodukuje. Větší produkci biomasy lze předpokládat na lokalitách s relativně dobře

zvětratelnými horninami prostřednictvím dostatečných zásob bazických kationů. V zájmové oblasti mají nejvyšší obsahy organického uhlíku především půdy na amfibolitech mariánskolázeňského komplexu – v průměru 32 %. Tyto vzorky také obsahují v průměru nejvíce Pb (68,6 ppm) i Hg (0,437 ppm).

Profily půd nad bazickým a kyselým substrátem se liší v obsahu organického uhlíku (obr. 2a, b). Půdy nad bazickým substrátem mají vyšší obsah C_{tot} , mají cca 70 % písčité frakce, půdy nad kyselým substrátem mají větší podíl písčité frakce – až 95 % – a nižší podíl C_{tot} . Větší podíl písčité frakce může být příčinou infiltrace Hg do hlubších půdních horizontů, kde je pravděpodobně vázána na rozpuštěný organický uhlík (DOC). Na tuto skutečnost poukazuje graf v obr. 2d.

Závěr

V rámci projektu geologického mapování 1 : 25 000 v oblasti Doupovských hor a čistecko-jesenického masivu vznikl pro 94 vzorků soubor dat obsahů rizikových prvků v povrchových vrstvách půd, obsahů organického uhlíku a pH půd. Data se vztahují k mapovým listům 11-224 Valeč, 11-241 Bochoř a 12-133 Jesenice, 11-223 Kyselka a 11-224 Nepomyšl. V předložené práci jsme se zaměřili na vysoce biotoxické rizikové prvky Cd, Pb a Hg, na výpočet jejich kritických obsahů v půdách a na mapování ploch s nadkritickými obsahy. Kritické obsahy uvedených rizikových prvků představují limitní hodnoty pro reaktivní obsahy prvků v půdě, které ještě nepůsobí toxicky na rostliny, půdní mikroorganismy a bezobratlé živočichy.

Ze všech 94 sledovaných lokalit je kritický obsah kadmia překročen pouze na třech odběrových lokalitách. Úroveň překročení kolísá od 0,4 do 1,2 ppm Cd. Podobně je tomu u Hg, jejíž nadkritické obsahy se pohybují v rozmezí 0,03–0,31 ppm Hg a byly zjištěny na čtyřech odběrových lokalitách. Největší překročení obsahů rizikových prvků bylo zjištěno u olova. Kritické obsahy Pb jsou překročeny na šestnácti odběrových lokalitách, které se vyskytují především na podloží kyselých hornin čistecko-jesenického a nejdecko-eibenstockého plutonu a částečně také na horninách vulkanického komplexu Doupovských hor. Překročení kolísá od 0,4 do 61,6 ppm Pb.

Na rozdíl od Pb, které je relativně velmi málo pohyblivé v půdním profilu, může Hg v lehkých písčitých půdách na kyselých substrátech představovat zvýšené riziko kontaminace podzemních vod.

Poděkování. Výzkum byl financován interním projektem České geologické služby č. 338700 „Rizikové prvky v půdách Doupovských hor“. Autoři děkují recenzentům K. Friedlovi a B. Lesné za cenné připomínky k textu.

Literatura

- BENEŠ, S. (1993): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. I. část. – Min. zeměd. ČR.
- BENEŠ, S. – PABIANOVÁ, J. (1987): Přirozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách. – 205 str. Vys. šk. zeměd. Praha.
- CLRTAP (2015): Mapping critical loads for ecosystems, Chapter V of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution; accessed [07/07/2015] at www.icpmapping.org.
- DE VRIES, W. – SCHÜTZE, G. – LOFTS, S. – TIPPING, E. – MEILI, M. – RÖMKENS, P. F. A. M. – GROENENBERG, J. E. (2004): Calculation of critical loads for cadmium, lead and mercury. Background document to a Mapping Manual on Critical Loads of cadmium, lead and mercury. – Alterra Report 1104, Alterra, Wageningen.
- DVOŘÁK, I. – GODÁNY, J. – HRADECKÝ, P. – HRAZDÍRA, P. – JANDERKOVÁ, J. – KNĚSL, I. – KRUPÍČKA, J. – PŘECHOVÁ, E. – SEDLÁČEK, J. – SIDORINOVÁ, T. – SKÁCELOVÁ, D. – SKÁCELOVÁ, Z. – ŠEBESTA, J. (2013): Vysvětlivky k mapě geofaktorů ČR 1 : 25 000, listy 11-221 Stráž nad Ohří, 11-222 Kadaň, 11-223 Kyselka a 11-224 Nepomyšl. – MS Čes. geol. služba. Praha.
- HRADECKÝ, P. – LOJKA, R. – MLČOCH, B. – ŠEBESTA, J. – KOTKOVÁ, J. – KNĚSL, I. – SKÁCELOVÁ, Z. – HRAZDÍRA, P. – ŽÁČEK, V. – VONDROVIC, L. – KYCL, P. – GODÁNY, J. – SKÁCELOVÁ, D. – BURIÁNEK, D. – SIDORINOVÁ, T. – KUNCEOVÁ, E. – SMYČKOVÁ, L. – JANDERKOVÁ, J. – KRÁLOVÁ, L. (2012): Vysvětlivky k základní geologické mapě ČR 1 : 25 000, list 11-224 Valeč. – 161 str. MS Čes. geol. služba. Praha.
- KNĚSL, I. – BREITER, K. – RAMBOUSEK, P. – JANDOVÁ, T. (2015): Measurements by portable XRF spectrometer for prospecting in granitoid and greisen environment in comparison with conventional analytical method: case study CS-1 borehole (Cínovec, Krušné hory Mts., Czech Republic). In: ANDRÉ-MAYER, A. S. – CATHELIN, M. – MUCHEZ, PH. – PIRARD, E. – SINDERN, S.: Proceedings of the 13th Biennial SGA Meeting, 787–790. – Lorraine Univ., Nancy, France. ISBN 978-2-85555-067-5.
- MEILI, M. – BISHOP, K. – BRINGMARK, L. – JOHANSSON, K. – MUNTHE, J. – SVERDRUP, H. – DE VRIES, W. (2003): Critical levels of atmospheric pollution: criteria and concepts for operational modelling of mercury in forest and lake ecosystems. – Sci. Total Env. 304, 83–106.
- MLČOCH, B. – RAPPRIČ, V. – ŠEBESTA, J. – VERNER, K. – SKÁCELOVÁ, Z. – KNĚSL, I. – HRAZDÍRA, P. – SIDORINOVÁ, T. – SKÁCELOVÁ, D. – JANDERKOVÁ, J. – KYCL, P. – MARTÍNEK, K. – GODÁNY, J. – KRAMLÍŠOVÁ, P. – BREITER, K. – BRÍZOVÁ, E. – HOŠEK, J. – HAVLÍČEK, P. – BURIÁNEK, D. (2014): Vysvětlivky k základní geologické mapě ČR 1 : 25 000, list Bochoř 11–241. – 150 str. MS Čes. geol. služba. Praha.
- RŮŽEK, L. – NOVÁKOVÁ, M. – VOŘÍŠEK, K. – SKOŘEPOVÁ, I. – VORTELOVÁ, L. – KALFAŘOVÁ, Z. – ČERNÝ, J. – ČÁSTKA, T. – BARABASZ, W. (2005): Microbial biomass-C determined using $CaCl_2$ and K_2SO_4 as extraction reagents. – Plant Soil Env. 51, 10, 439–446.
- SEIFERT, A. – BREITER, K. – BRÍZOVÁ, E. – DRÁBKOVÁ, J. – GODÁNY, J. – HRAZDÍRA, P. – JANDERKOVÁ, J. – KNĚSL, I. – LOJKA, R. – MALÍK, J. – RAPPRIČ, V. – SIDORINOVÁ, T. – SKÁCELOVÁ, D. – SKÁCELOVÁ, Z. – SMYČKOVÁ, L. – ŠEBESTA, J. – ŠIMŮNEK, Z. – ŠTĚPÁNEK, P. – TRUBAČ, J. – VERNER, K. – PÁLENSKÝ, P. – FEDIUK, F. (v tisku): Vysvětlivky k základní geologické mapě ČR 1 : 25 000, list 12-133 Jesenice. – 183 str. MS Čes. geol. služba. Praha.
- SKOŘEPOVÁ, I. – BENEŠ, S. – FOTTOVÁ, D. – SKOŘEPA, J. – CIMBÁLNIKOVÁ, B. – JÍLEK, P. (2006): Hodnocení potenciálu pro použití účinkového přístupu k zjišťování dálkového přenosu těžkých kovů založeného na výpočtech kritických zátěží. – Ochr. Ovzduší, 5, 18–25.