

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zemědělská fakulta



Obor: Agroekologie
Katedra: Chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Výskyt rtuti v půdách

Autor: Zdeňka Matějková

Vedoucí práce: Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

České Budějovice

Březen 2008

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně na základě vlastních zjištění a materiálů uvedených v seznamu literatury a prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě v databázi STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích, dne 5. dubna 2008

.....

Poděkování:

Touto cestou bych chtěla poděkovat vedoucímu mé práce panu Ing. Jaroslavu Švehlovi CSc. za odbornou pomoc a odbornou konzultaci při zpracování práce a náhradnímu konzultantovi panu Ing. Milanovi Kobesovi Ph. D., který nahradil zemřelého pana doc. Ing. Františka Klimeše CSc., za odbornou pomoc při zpracování výsledků.

Touto cestou bych také chtěla poděkovat svým rodičům za to, že mi umožnili studovat na Jihočeské univerzitě a za jejich podporu při studiu.

Tato práce byla součástí výzkumného záměru ZF JU: MSM 6007665806 – „Trvale udržitelné způsoby hospodaření v podhorských a horských oblastech zaměřené na vytváření souladu mezi jejich produkčním a mimoprodukčním uplatněním“ a mohla být uskutečněna též díky předchozímu výzkumnému záměru ZF JU: MSM 122200003 „Interakce chemických složek v ekosystému povrchových vod“.

ANOTACE

Rtuť se vyskytuje v atmosféře, ve vodě i v půdě. Práce se zabývá sestavením literární rešerše o výskytu rtuti v půdách a dekontaminace kontaminovaných půd. Dekontaminace mohou probíhat pomocí elektrokinetické metody, polymetalurgickými procesy, biochemickými procesy a pomocí rostlin. Práce je doplněna o experimentální část, která byla prováděna na pokusných lokalitách. Hlavní pokusná lokalita se nachází nedaleko obce Velký Chuchelec na Českokrumlovsku. Dvě další lokality se nacházejí u obce Břehov na Českobudějovicku a obce Lužice nedaleko Netolic na Prachaticku. Lokalita u Velkého Chuchelce je různými způsoby obhospodařovaná louka. V lokalitě Břehov byly odebrány vzorky orné půdy a v lokalitě Lužice byly vzorky odebrány z orné půdy, louky a lesa. Celkový obsah rtuti v půdě byl stanoven pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Výsledky byly porovnány mezi jednotlivými částmi lokality Velký Chuchelec, které byly různě obhospodařované. Byly zpracované pomocí statistické metody ANOVA a pro obsah celkové rtuti byla vypočtena korelace s lyzimetrickými vodami, s oxidovatelným uhlíkem a organickým uhlíkem. Dále byly porovnány obsahy celkové rtuti mezi lokalitami navzájem a mezi variantami les, orná půda a louka.

Bylo zjištěno, že na pokusné lokalitě u Velkého Chuchelce bylo obsaženo nejméně celkové rtuti na ploše 1, parcele obhospodařované kosením třikrát za rok a hnojené NPK hnojivy, průměrný obsah činil 0,0265 µg/g. Naopak nejvyšší hodnota v této lokalitě byla na parcele obhospodařované mulčováním v kombinaci s kosením také na ploše 1, průměrná hodnota byla 0,1171 µg/g. V porovnání ostatních lokalit byla prokázána klesající tendence u druhu půdy. Rozdíly obsahu rtuti v půdě mezi lesní půdou, loukou a ornou půdou byly průkazné. Klesající trend byl v pořadí: lesní půda F+H > louky > lesní půda A1+A2 > orná půda, s následujícími průměrnými hodnotami v uvedeném pořadí: 0,1896 µg/g > 0,0924 µg/g > 0,0517 µg/g > 0,0401 µg/g.

Klíčová slova: půda, rtuť, dekontaminace, druhy hospodaření, lokalita Velký Chuchelec

ABSTRACT

Mercury occurs in atmosphere, in water also in soil. Work deals with compiling literary background research about occurrence of mercury in soils and decontamination of contaminated soils. Decontamination may proceed by the help of electrokinetics method, pyrometallurgical processes, biochemical processes and by the help of plants. Work is supplemented about experimental part that was compiled - time on experimental localities. Main experimental locality is not far off municipality Velký Chuchelec on Českokrumlovsko. Two next locations are near municipality Břehov on Českobudejovicko and municipality Lužice not far off Netolice on Prachaticko. Locality near Velký Chuchelec is in a number of ways managed meadow. In locality Břehov was taken away exhibits arable land and in locality Lusatia was exhibits taken away from arable soil, meadowland and wood. Total content of mercury in soil was given by the help of atomic absorption spectrometry (AAS). Record was compared among single parts of locations Velký Chuchelec that were variously managed. Was processed by the help of statistical methods ANOVA and for content of general mercury was quantified correlation with lysimeter waters and with oxidizable carbon and organic carbon. Further was compared contents of total mercury among localities mutually and among variants wood, arable land and meadow.

Was ascertained that the on experimental locality near Velký Chuchelec was included at least total mercury on flat 1, plot managed skiving three times per annum and amended NPK fertilizers, average content do $0,0265 \mu\text{g/g}$. On the contrary high value in those locality was on plot managed mulching in combination with skiving also on flat 1, average value was $0,1171 \mu\text{g/g}$. In comparison of others localities was documentary downtrend near kind soil. Differences content of mercury in soil among forest soil, meadow and arable soil was conclusive. Downward trend was in sequence: forest soil F+H > meadowland > forest soil A1+A2 > arable land, with next average values in mentioned sequence: $0,1896 \mu\text{g/g} > 0,0924 \mu\text{g/g} > 0,0517 \mu\text{g/g} > 0,0401 \mu\text{g/g}$.

Keywords: soil, mercury, decontamination, sorts management, locality Velký Chuchelec

OBSAH:

	strana
1. ÚVOD	7
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED	8
2.1. Charakteristika rtuti	8
2.2. Rtuť v atmosféře	9
2.3. Rtuť v půdách	11
2.3.1. Humusové kyseliny	13
2.3.2. Účinky pH na adsorpci rtuti	14
2.3.3. Ostatní environmentální dopady adsorpce rtuti	15
2.4. Obsah rtuti v rostlinách	16
2.5. Stanovení rtuti	16
2.6. Způsoby vyčištění kontaminovaných půd	17
2.6.1. Elektrokinetické metody dekontaminace půd	18
2.6.2. Pyrometalurgické procesy	19
2.6.3. Biochemické procesy	19
2.6.4. Dekontaminace půd pomocí rostlin	20
3. METODIKA	22
3.1. Popis lokalit	22
3.1.1. Popis lokality Velký Chuchelec	22
3.1.2. Popis lokalit u obce Břehov a obce Lužice u Netolic	26
3.2. Materiál	26
3.3. Metodika	26
3.3.1. Příprava vzorku pro analýzu	26
3.3.2. Stanovení celkové rtuti z půd	26
4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ	28
4.1. Výsledky měření rtuti na AMA 254	28
4.2. Statistické vyhodnocení	36
4.3. Korelace obsahu celkové rtuti v půdách s obsahem rtuti v lyzimetrických vodách	42
4.4. Korelace obsahu celkové rtuti v půdách s obsahem C_{ox} a C_{hws} v půdách	45
5. DISKUSE	49
6. ZÁVĚR	50
7. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY	52
8. PŘÍLOHY	54
8.1. Seznam příloh	54

1. ÚVOD

Rtuť patří do skupiny těžkých kovů, které se vyskytují ve všech složkách životního prostředí. Rtuť je obsažena v atmosféře, kam se dostává jednak z přirozených zdrojů (sopečná činnost, ložiska rtuti atd.) a také lidskou činností (spalování odpadu, těžba rud atd.). V atmosféře se rtuť většinou vyskytuje v elementární formě Hg^0 . Celkové množství rtuti, které se dostává do atmosféry je odhadnuto na $38 \cdot 10^9$ g ročně. Rtuť se také vyskytuje ve vodním prostředí, kde se mohou kontaminovat rostliny i živočichové.

Rtuť vyskytující se v půdě může být ve třech formách. Vyskytuje se jako Hg^0 , Hg^{2+} a methylrtuť CH_3Hg^+ . Obsah těchto druhů rtuti je závislý na povahách stanoviště. Závisí např. na pH půdy, redox potenciálu půdy, půdním typu a způsobu obhospodařování daného stanoviště. Na tok rtuti v půdách může mít vliv, zda-li je stanoviště zastíněné nebo zda je vystaveno přímému působení slunce.

Obsah rtuti v půdách se zjišťuje z důvodů jejích toxických vlastností a zařazení rtuti mezi těžké kovy. Rtuť se z půdy může dostávat do rostlin, ze kterých se následně může dostávat do potravního řetězce a tím ohrožovat zdraví živočichů i lidí.

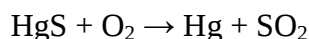
Cílem této práce bylo sestavit literární rešerši o výskytu rtuti v půdách lesních i zemědělských. V rešerši jsou uvedené i možnosti dekontaminace kontaminovaných půd. Práce je doplněna o experimentální část s výsledky obsahů celkové rtuti v půdách v jižních Čechách.

2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

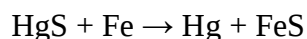
2.1. Charakteristika rtuti

Rtuť je prvkem 12 skupiny, patří mezi prvky zinku společně se zinkem a kadmiem, ale oproti zinku a kadmiu, se jedná o ušlechtilý kov. V běžném stavu je kapalná, stříbrolesklé barvy, její páry jsou prudce jedovaté a je odolná vzdušnému kyslíku. V přírodě se rtuť vyskytuje jen výjimečně ryzí nebo jako rumělka (cinabarit) HgS (Merian E. a kol., 1991). Z rumělky byla rtuť izolována již před 2500 lety a používala se k extrakci kovů (např. zlata) amalgamací. Rtuť má ze všech kovů nejnižší bod tání a varu (Toužín, 2001). Rtuť se vyskytuje pouze v omezeném počtu oxidačních stavů (0, 1+, 2+). Přesto vytváří širokou škálu sloučenin, které se liší jak svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, tak i svou toxicitou (Houserová a kol., 2006). Malá rozpustnost nebo ionizovatelnost rtuťnatých sloučenin je příčinou nízké koncentrace iontů Hg^{2+} v roztocích. Ve vodě většinou nerozpustné rtuťné sloučeniny vznikají nejčastěji redukcí rtuti ze sloučenin rtuťnatých. Jsou známy všechny halogenidy rtuťnaté i rtuťné, ale oxid a sulfid tvoří jen Hg^{2+} . Rtuť má schopnost rozpouštět některé kovy (především těžké) za tvorby amalgamů (Toužín, 2001).

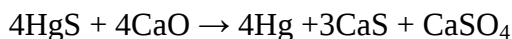
Rtuť lze získávat pražením rumělky při teplotě 600°C



nebo bohaté rudy rtuti se zpracovávají pražením se železným šrotem

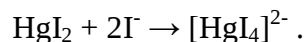


nebo s oxidem vápenatým

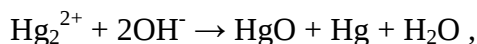


Snadno oxidovatelné kovy (železo, měď, zinek) se odstraňují vháněním vzduchu do horké rtuti, nejčistší rtuť se získává vakuovou destilací (Toužín, 2001).

Rozpustné rtuťnaté soli, například chlorid HgCl_2 a kyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2$ jsou ale vesměs ve vodném roztoku velmi málo disociovány. Rtuť v oxidačním stavu 2+, stejně jako atomy Zn^{2+} a Cd^{2+} , velmi ochotně vytváří komplexní částice s ligandy donorového charakteru. I nerozpustné sloučeniny rtuti, jako například HgO nebo HgI_2 mohou v důsledku tvorby koordinačních sloučenin přecházet do roztoku:



Sloučeniny rtuti v oxidačním stavu 1+ obsahují vždy atomové skupiny Hg_2^{2+} , které obsahují vazbu kov-kov. Lze je označit všeobecně jako velmi málo stabilní útvary. Oxid ani hydroxid rtuťnatý nejsou známy. Při pokusu o jejich vyloučení z roztoku rtuťnatých solí účinkem hydroxidů alkalických kovů vzniká vždy HgO a volná rtuť



což lze také pokládat za důkaz toho, že Hg_2^{2+} je tvořena z Hg^0 a Hg^{2+} .

Komplexní sloučeniny, v jejichž středu stojí dvojice atomů Hg_2^{2+} , jsou sice známy, ale nejsou běžné ani stálé. Většinou se po svém vzniku rychle rozpadají stejným způsobem jako ostatní rtuťnaté sloučeniny. Vyšší stabilitu vykazují pouze komplexní částice, v nichž jako ligandy vystupují di- a tri-fosforečnanové anionty, organo-fosforečnanové anionty a některé organoligandy.

Organokovové sloučeniny rtuti v oxidačním stavu 2+ jsou poměrně běžné. Vesměs jde o látky typu R_2Hg a RHgY , v nichž funkci skupiny Y zastávají nejrůznější atomová uskupení (Klikorka, 1983).

2.2. Rtuť v atmosféře

Rtuť, jakožto globální polutant vyskytující se ve všech složkách životního prostředí, je součástí celé řady komplexních bio-geochemických cyklů, např. vodně-biologických nebo atmosférických (Margetínová a kol., 2006).

Elementární rtuť se vyskytuje ve výparech, které jsou obsaženy v atmosféře (Merian a kol., 1991). Elementární rtuť je jediným prvkem, kromě vzácných plynů, jehož páry jsou téměř výhradně jednoatomové (Houserová a kol., 2006). Rtuť se do atmosféry může dostávat dvěma způsoby, jednak ze zdrojů přirozených a také antropogenních. Odhad celkové roční emise rtuti do atmosféry ze všech přirozených zdrojů je $25,47 \cdot 10^6$ kg. Mezi přirozené zdroje řadíme prach unášený větrem, lesní požáry, vulkanickou činnost, mořský aerosol a vegetaci. Celkové roční emise z antropogenních zdrojů, mezi které řadíme např. těžbu rud, spalování odpadu, uhlí, ropy – plynu, výrobu železa – oceli, agrochemikálie, průmyslové využití a barevnou metalurgii, jsou $12,55 \cdot 10^6$ kg (Cibulka a kol., 1991). Antropogenní zdroje rtuti činí podle nových odhadů asi 60 – 80 %. I přes omezování těžby a používání rtuti uniká v současné době do životního prostředí dvojnásobné až trojnásobné množství rtuti než tomu bylo v 18. století (Houserová a kol., 2006).

Prvky, které znečišťují ovzduší hustě obydlených a průmyslových oblastí si nacházejí cestu díky atmosférickému přenosu do původně nezasažených a neobydlených míst na zeměkouli. Mezi tyto prvky znečišťující ovzduší patří i kovy, které jsou předmětem distribuce do atmosféry a následného ukládání daleko od jejich původního zdroje (Steinnes a Friedlang, 2006). V atmosféře je přes 95% rtuti přítomno ve formě elementární (kovové) rtuti (Hg^0), která v ní zůstává od 6 dnů až po 2 roky. Přibližně 5% atmosférické rtuti je navázáno na částice, které v atmosféře přetrvávají kratší dobu a ukládají se zpět na zemi v podobě mokrého nebo suchého spadu snadněji než volná rtuť. Mokrou depozicí se na zemi vrací přibližně 66% atmosférické rtuti. Rtuť přítomná v atmosféře globálně cykluje obvykle na patřičné zemské polokouli, avšak může být vlivem cirkulace vzdušných mas deponována ve značné vzdálenosti od zdroje (Houserová a kol., 2006). To znamená, že Hg^0 produkovaná danými zdroji je rozptýlená v celé atmosféře a díky tomu dochází k ukládání i do více vzdálených oblastí (Steinnes a Friedlang, 2006). Kovová rtuť je těkavá a koncentrace nasycených par při 24°C dosahuje 18 mg/m^3 , pro chlorid monomethylrtuti je to 90 g/m^3 . Celkové množství rtuti, které se dostává do atmosféry je odhadnuto na $38 \cdot 10^6 \text{ kg}$ ročně. Během těžby, výroby, zpracování a použití vytěká asi 1/3 roční světové produkce rtuti (Cibulka a kol., 1991).

Nejnižší koncentrace rtuti v atmosféře byly naměřeny nad Středozemním mořem. Celkové naměřené množství rtuti v ovzduší nad úložišti rtuti a v některých místech Janova dosahovalo 1600 ng/m^3 a souvisí s koncentrací rtuti v rudě (Merian a kol., 1991).

V atmosféře dochází nejčastěji k oxidaci elementární rtuti ozonem, kdy za spolupůsobení hydroxylových radikálů vzniká oxid rtuťnatý. Sloučeniny rtuti mohou být dále oxidovány nebo redukovány peroxidem vodíku, chlornanem a organickými peroxy-sloučeninami nebo radikály vyskytujícími se v atmosféře. Organokovové sloučeniny rtuti podléhají v atmosféře fotolýze (Hauserová a kol., 2006).

Únik rtuti z půd do atmosféry může být mnohonásobně ovlivněn faktory jako je koncentrace rtuti a druh substrátu, světlo, teplota, vlhkost půdy, rychlost větru a turbulence. Emise z půd ukázaly denní proměnlivost a mohou být docela vysoké v oblastech obohacených přírodní rtutí nebo kontaminací. Na koncentraci rtuti v atmosféře má světlo významný vliv. Průměrná vzdušná koncentrace rtuti pro místa ve

tmavých podmínkách (noc) je $1,0 \pm 0,3 \text{ ng/m}^3$, ve světlých podmínkách (den) $1,3 \pm 0,5 \text{ ng/m}^3$ a celkově $1,3 \pm 0,5 \text{ ng/m}^3$ (za periodu dne a noci) s přímým tokem rtuti z půdy $0,9 \pm 0,7 \text{ ng/m}^2/\text{h}$ (za celodenní periodu). Pro oblast USA to činí množství uvolněné rtuti $\sim 100 \text{ t/rok}$ (Ericksen a kol., 2005).

Z atmosféry mohou být methylované sloučeniny transportovány pomocí srážek zpět do půdy (Cibulka a kol., 1991).

2.3. Rtuť v půdách

Obsah rtuti v půdách je dán především pedogenetickými procesy. Hlavním zdrojem obohacení půd rtutí jsou imise způsobené spalováním uhlí. V okolí činných sopek a v oblastech nalezišť rumělky (cinabaritu) bývá zpravidla nalezen zvýšený obsah rtuti (Cibulka a kol., 1991). Koncentrace rtuti v půdních zdrojích je ve většině případů velmi nízká, většinou několik ng/g (Steinnes a Friedlang, 2006).

Tři nejdůležitější formy rtuti v půdách jsou: elementární rtuť (Hg^0), která je charakterizována těkavostí a nízkou vodorozpustností. Dvojmocná anorganická forma (Hg^{2+}) s vysokou afinitou k mnohým organickým a anorganickým ligandům, speciálně obsahují-li sirné funkční skupiny; methylртуť (CH_3Hg^+), sloučeniny s vysokou perzistencí v prostředí. Rozdělení forem rtuti v půdách je závislé na půdním pH a redox potenciálu (Cibulka a kol., 1991).

V závislosti na redoxních podmínkách, rtuť může existovat ve třech oxidačních stavech: Hg^0 , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} . Ale v přítomnosti rozpuštěných minerálních a organických materiálů mohou existovat Hg_2^{2+} a Hg^{2+} v mnoha různých komplexních formách. Většina výzkumu adsorpce rtuti se zaměřuje na Hg^{2+} formu, kvůli vysoké reaktivitě s rozpuštěnými ligandy a vysokou rozpustností ve vodě. Hg^{2+} má vysokou afinitu pro velké, příznivě polarizované ligandy, jako jsou Lewisovy kyseliny (tj. sulfidy) a dost slabou k Lewisovým zásadám (tj. $-\text{COOH}$). Rtuť má silnou tendenci pro budování komplexů s Cl^- , OH^- a S^{2-} , obsahující funkční skupiny organických ligandů (Gabriel a Williamson, 2004).

Množství rtuti v půdách je také ovlivněno podmínkami, které na dané stanoviště působí a na půdním typu, který se na stanovišti nachází. Bylo prokázáno, že odlesnění půdy pro zemědělské využití má vliv nejen na pokles obsahu základních kationů (Ca, K, Mg), ale také se mění obsah rtuti v těchto půdách (Farella a kol., 2006). Dvojmocná forma rtuti se zdá být silně vázaná na humus, který je součástí půdy a jeho množství se

mění se způsobem využití (Steinnes a Friedlang, 2006). Obsah rtuti v půdě inklinuje ke snížení s délkou využívání půdy, zvláště na půdním povrchu. V lesních hlinitopísčitých půdách tropického pásma Brazílie obsah rtuti klesl ze 70 na 55 ng/g za pět let sledování. Na povrchu hlinitých půd, střední hodnota rtuti v lesních stanovištích klesla ze 130 ng/g na prahovou hodnotu 95 ng/g. Povrchové půdy ztratily po 10-ti leté periodě až 35% původního obsahu rtuti, zatímco hlubší půdy ukázaly menší vyčerpání, asi 10% (Farella a kol., 2006).

V lesních půdách středoevropského lesního pásma (smrkové monokultury okolo přehrady Lipno a horní Vltavy) bylo nalezeno nejvíce rtuti v humusových horizontech, s rozpětím od 115 do 368 ng/g sušiny a průměrem $155,7 \pm 1,4$ ng/g sušiny. Na těchto místech se pozadové hodnoty obsahu celkové rtuti v minerálním půdním horizontu A pohybovaly v rozpětí 67 až 147 ng/g sušiny. Mezní hodnota obsahu celkové rtuti je určena vyhláškou MŽP č. 13/1994 Sb. kde je uvedeno 0,6 mg/kg sušiny pro lehké půdy a 0,8 mg/kg sušiny pro ostatní půdy. Vzorky humusového horizontu lesní půdy od obce Olešník, nedaleko Českých Budějovic obsahovaly však až 446 $\mu\text{g/kg}$ sušiny, přičemž původní minerální horizont A obsahoval jen 28,4 $\mu\text{g/kg}$ sušiny. Orná půda v této silně antropogenně ovlivněné oblasti však obsahovala jen 53,8 až 56,4 $\mu\text{g/kg}$ sušiny (Maříková, 2008).

Další podmínkou, která může ovlivnit pohyb rtuti v půdách, je světlo. Bylo prokázáno, že pohyb rtuti ve tmavých podmínkách – stín, tma ($< 1\text{W/m}^2$) byl významně nižší než v podmínkách světlých – den ($> 1\text{W/m}^2$). Nejnižší pohyb rtuti při tmavých podmínkách byl naměřený 1,5 $\text{ng/m}^2/\text{h}$ a nejvyšší hodnoty za světlých podmínek byly 9,7 $\text{ng/m}^2/\text{h}$ (Ericksen a kol., 2005). Za světla může nastat i zvýšená redukce z Hg^{2+} na Hg^0 . Tyto redukce intenzivně probíhají ve viditelné oblasti světla, ale jsou nejvíce účinné v kratších vlnových délkách (UV_B : 280 – 320 nm). Fotochemické reakce, jako je tato, by měly existovat pouze ve svrchních milimetrech půdy, kterou může světlo proniknout (Gabriel a Williamson, 2004). Z toho lze usuzovat, že přítomnost světla má na pohyb a redukci rtuti v půdách velký vliv.

Další formy rtuti jsou methylrtuť (CH_3Hg^+) a dimethylrtuť ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$), které jsou běžné organické formy syntetizované v půdním prostředí. Koncentrace CH_3Hg^+ je menší než 2% z celkové koncentrace rtuti v půdě. Ale i v tak malé koncentraci může představovat velké bioakumulační problémy. CH_3Hg^+ je hlavně syntetizovaná

mikrobiální aktivitou různých druhů žijících bakterií a hub. $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$ je prakticky ve vodě nerozpustná a je velmi nestálá. Oproti tomu CH_3Hg^+ je ve vodě velmi rozpustná a může existovat v mnoha různých formách jako jsou CH_3HgCl , CH_3HgOH , CH_3HgSH .

Běžné formy organické rtuti závisí na pH:

pH 2 až ~ 4,7: $\text{CH}_3\text{HgCl} > \text{volné } \text{CH}_3\text{Hg}^+ > \text{CH}_3\text{HgOH}$

pH ~4,7 až ~ 7,5: $\text{CH}_3\text{HgCl} > \text{CH}_3\text{HgOH} > \text{volné } \text{CH}_3\text{Hg}^+$

pH ~ 7,5 až 10: $\text{CH}_3\text{HgOH} > \text{CH}_3\text{HgCl} \gg \text{volné } \text{CH}_3\text{Hg}^+$

(Gabriel a Williamson, 2004).

pH má tedy také významnou roli při obsahu rtuti v půdách.

2.3.1. Humusové kyseliny

Humus zahrnuje součásti půdní organické hmoty, které prošly humifikačními pochody. Výsledné produkty humifikace lze označit jako humusové látky, mezi které patří fulvokyseliny, humínové kyseliny, hymatomelanové kyseliny a huminy.

Fulvokyseliny, které mají nejnižší molekulovou hmotnost a nejsvětější barvy, jsou rozpustné ve vodě a v kyselinách a zároveň jsou nejméně odolné k mikrobiálnímu rozkladu. Fulvokyseliny se lehce rozkládají a zároveň se poměrně rychle obnovují v procesu mineralizace a humifikace. Z důvodů rychlé mineralizace je obsah fulvokyselin nižší v půdách s vysokou biologickou aktivitou. Její sorpční kapacita je udávána asi 3000 mmol/kg. Humínové kyseliny jsou ve srovnání s fulvokyselinami tmavších barev. Patří do skupiny vysokomolekulárních dusíkatých organických sloučenin s cyklickou stavbou. Jsou rozpustné v alkáliích, v kyselinách se vysráží. Humínové kyseliny jsou koloidní soustavou s vysokou sorpční schopností – kolem 4000 mmol/kg. V půdách se vyskytují i ve formě solí s různými kationty (Ledvina a kol., 2000).

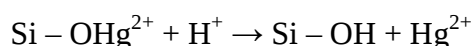
Pro nevratné vázání rtuti v biosféře jsou významné thiolové skupiny (-SH) přítomné v molekulách tvořících rozpuštěný organický uhlík. Tyto skupiny jsou obsaženy především v hydrofobní frakci rozpuštěné organické hmoty v podobě humínových kyselin a fulvokyselin (Houserová a kol., 2006).

Je známá velmi důležitá role humusových kyselin ve vázání a fixaci stopových prvků kam patří většina těžkých kovů. V první řadě humínové kyseliny bohatě zastoupené v síru obsahujících funkčních skupinách, které jsou schopné vázat rtuť do extrémně silných komplexů, a tak kontrolují pohyblivost rtuti a její dostupnost pro

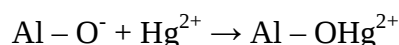
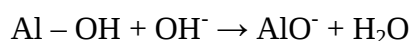
půdní biotu. Forma rtuťového propojení fulvo kyselinami je podobné jako pro spodní vody. Toto je indikativem formace silně kovalentních komplexů rtuti ve fulvo kyselinách, nejspíše, přímo se sírou vázajícími funkčními skupinami fulvo kyselin. Získaná data potvrzují to, že při rozpětí koncentrace půdní rtuti kolem 20 µg/g se aktivní centra fulvo kyselin pro rtuť stávají plně saturovanými a růst koncentrace rtuti ve fulvo kyselinách se zastaví. Relativní obsah rtuti ve fulvokyselinách, ve srovnání s celkovým půdním obsahem rtuti, se postupně krok za krokem snižuje z 5 na 1,2%. Proces probíhá rozdílně v případě humínových kyselin, ve kterých rozdílný nárůst obsahu rtuti je pozorovaný v rozmezí půdní rtuti 17 – 20 µg/g. Pak další zvýšení v humínových kyselinách nasycení rtutí ještě stále pokračuje, což dokazuje existenci dvou typů vazeb rtuti. S ohledem na sílu může být první typ srovnáván se sulfidovými vazbami. Druhý typ je slabší a je reprezentován vazbami komplexního charakteru. Kapacita objemu aktivních center v humínových kyselinách je významně větší než ve fulvo kyselinách (Kot a kol., 2007).

2.3.2. Účinky pH na adsorpci rtuti

Půdní pH je další faktor, který si zaslouží speciální pozornost kvůli jeho silnému vlivu na adsorpci. Vlivem kyselých atmosférických srážek, přítomných silikátových a sulfidových sloučenin v půdě se bude snižovat půdní pH. Pro mnoho kovů je půdní okyselení zdaleka nejdůležitější faktor regulující sorpci a desorpci. Adsorpce rtuti se obecně snižuje s klesajícím pH, zásluhou H^+ iontů odstraňujících a nahrazujících kovové ionty. Rovnice ukazuje příklad odstranění rtuti a nahrazení H^+ v oxidu křemíku:



Následující rovnice ukazují postup, kterým zvýšené pH může zvýšit adsorpci rtuti. Adsorpce rtuti se zvýší s pH, zvýšení může být dvoufázový proces, kde povrchový náboj minerálu je pozměněn jako první:



Vazba mezi rtutí a oxidem hlinitým představuje vnitřní sféru komplexu. Vnitřní sféry komplexů mají poměrně silnou vazbu k vnějším sférám komplexů van der Waalsovými silami. Typy komplexů, které existují mezi rtutí a adsorbentem budou záviset na třech faktorech: velikosti iontu, valenci a elektronegativitě.

Anorganická a organická rtuť (tj. CH_3Hg^+) jsou velmi snadno odstraněny z minerálů v přítomnosti H^+ iontů. Byly pozorované významné začínající desorpce CH_3Hg^+ z funkčních skupin humusového materiálu při pH 5,2. Příčiny nízké stability rtuti při nízkých hodnotách pH, jsou důsledkem tvorby nerozpustného sulfidu rtuťnatého (HgS). Zadržení HgCl_2 v organické půdě se začalo snižovat při hodnotě pH 4 a pokračovalo v klesání s klesajícím pH. Druhý největší účinný sorbent pH řady jsou illit a $\text{Fe}_2\text{O}_3 - n\text{H}_2\text{O}$. U těchto dvou půdních typů začalo uvolnění jejich adsorpční kapacity mezi hodnotami pH 5,8 – 6,8 a dále klesaly společně s pH. Nejméně účinné sorbenty byly bentonitové a kaolinové hlíněné půdy. Kaolinit adsorbuje relativně malé množství rtuti a bentonit začal ztrácet adsorpční kapacitu s klesajícím pH pod hodnotu 7. Z toho vyplývá, že v kyselých půdách je největším sorbetem organický materiál a v neutrální a alkalické půdě jsou více účinnými sorbety minerální složky (Gabriel a Williamson, 2004).

2.3.3. Ostatní environmentální dopady adsorpce rtuti

Působení tepla může také hrát významnou roli v adsorpci rtuti. Teplo bylo použito pro snížení adsorpce rtuti na minerálních a organických povrchích. Byl proveden rozbor charakteristiky tepelné desorpce HgCl_2 , HgS a organicky vázané rtuti jako funkce teploty. Prvním výsledkem bylo zjištění, že teplotní desorpce těchto směsí byly podobné pro organické a minerální sorbety. Teplotní desorpce jednotlivých rtuťových forem nemohly zřetelně rozlišit rtuť vázanou do organického materiálu. HgCl_2 požadoval nejmenší množství tepla, které má být desorbováno, zatímco Hg -organické a HgS požadovalo většinu tepla. HgCl_2 je významná forma v tepelném rozkladu, protože desorpce se spouští při nejnižší teplotě (Gabriel a Williamson, 2004).

Půdy nemají pouze vysokou afinitu pro anorganickou a organickou rtuť, ale také pro elementární formu rtuti (Hg^0). Přesto, že je elementární rtuť velice nestálá, je ochotně pohlcována do půdního materiálu. Zásluhou elementární rtuti je relativně silná vazba s organickými půdami, které mohou být odolné proti ztrátě vytékáním. V mnoha způsobech adsorpce elementární rtuti na půdních površích je podobná adsorpci anorganických forem rtuti. Organická hmota adsorbuje Hg^0 lépe než minerály.

Fyzikální složení půdy může také ovlivnit schopnost adsorpce Hg^0 . Například, nízká propustnost hlinitých půd omezuje pohyb Hg^0 . Omezená pohyblivost zvyšuje kontaktní čas mezi půdou a Hg^0 , proto adsorpce roste. Oxidace může dokonce nastat při

nízkých redoxních podmínkách, kde existuje velmi redukované prostředí (Gabriel a Williamson, 2004).

2.4. Obsah rtuti v rostlinách

Příjem rtuti ze živných roztoků, ať již ve formě anorganické či organické, je v přímé závislosti na koncentraci rtuti v prostředí (Cibulka a kol., 1991). Rostliny přijímají rtuť přímou cestou, nejčastěji přes kořenový systém, ve kterém ji také nejvíce akumulují. Schopnost rostlin přijímat sloučeniny rtuti ze sedimentu nebo půdy je omezená, protože ji nedokáží uvolnit z velmi pevných komplexů s humínovými kyselinami. Schopnost přijímat sloučeniny rtuti vzrůstá u rostlin s rostoucí povrchovou plochou, vysoká je např. u řas (Houserová a kol., 2006). Obsah rtuti v jednotlivých částech rostlin např. zblochanu vodního (*Glyceria maxima*) klesá v pořadí: kořeny > listy > listová pochva + stonek. Translokace rtuti z kořenů do nadzemní části je velice malá. Další průměrné obsahy rtuti v obilninách jsou: pšenice – 0,003 mg/kg čerstvé hmotnosti, ječmen – 0,003 mg/kg a oves – 0,006 mg/kg čerstvé hmotnosti. Je prokázáno, že ozimé obiloviny hromadí více těžkých kovů než jarní (Cibulka a kol., 1991). Příjem rtuti rostlinou je ovlivněn také dalšími faktory, mezi které patří: pH sedimentu, šířka humusové vrstvy a aktivita mikroorganismů. Koncentrace celkové rtuti se ve vodních rostlinách pohybují v rozmezí desítek až stovek $\mu\text{g/kg}$. Některé rostliny, např. vodní kapradí (*Azolla caroliniana*), mají schopnost vázat velká množství Hg^{2+} (až 578 mg/dm^3 v sušině), čehož se prakticky využívá k odstraňování těžkých kovů ze životního prostředí. U rostlin působí expozice rtutí redukcí fotosyntézy v důsledku snížené syntézy chlorofylu, sníženého dýchání a příjmu vody. Anorganické formy rtuti ovlivňují buněčnou membránu rostlin, sloučeniny methylrtuti ovlivňují především metabolismus organel v cytoplasmě (Houserová a kol., 2006).

2.5. Stanovení rtuti

První metody pro stanovení methylrtuti se objevily v šedesátých letech dvacátého století. Původní metoda využívající plynovou chromatografii s detektorem elektronového záchytu se v různých modifikacích stala na dlouhou dobu hlavním způsobem stanovení methylrtuti v různých biologických materiálech. Stanovení rtuťnatých iontů je možné po alkylaci Grignardových činidel, nebo tetraethylboritanem

sodným nebo tetrapropylboritanem sodným. Z methylrtuti a rtuťnatých iontů pak vznikají sloučeniny, které lze dělit již zmíněnou plynovou chromatografií. Od osmdesátých let dvacátého století se v analytické praxi pro stanovení organokovových sloučenin rtuti prosadila plynová chromatografie s atomovým emisním detektorem (GC/MIP-AES) a s hmotnostními spektrometrickými detektory (GC/MS a GC/ICP-MS). Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC) se užívá pro speciální analýzu rtuti. Velký rozvoj zaznamenala kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Dělení specií rtuti je nejčastěji uskutečňováno na nepolárních stacionárních fázích typu alkylovaného silikagelu, přičemž vodně-organická mobilní fáze obsahuje malý podíl organického rozpouštědla, který je ještě tolerován detektorem ICP-MS (Koplík, Kašparová, Wranová, 2007).

Pro stanovení specií rtuti ve vzorcích vod je využívána řada prekoncentračních metod nejčastěji založených na extrakci kapalina-kapalina a extrakci tuhou fází (SPE). Při izolaci ze sedimentů nesmí docházet k transformacím jednotlivých specií rtuti, ale zároveň výtěžky analytů musejí být kvantitativní. Izolace specií rtuti se nejčastěji provádí kyselou a alkalickou hydrolýzou v mikrovlnném nebo ultrazvukovém extraktoru a destilací vodní parou (Margetíková a kol., 2007).

Další možností ve stanovení celkové rtuti je atomová absorpční spektrometrie. Nejprve tato metoda vyžadovala přeměnu rtuti ve vzorku na ionickou sůl, která byla přístrojem následně analyzována. Následně Magos et al. (1971) vyvinul atomickou absorpční proceduru, která nevyžadovala úpravu vzorku před analýzou. To mělo také výhodu, že anorganická rtuť může být určena z celkové rtuti.

Aplikace této metody dosáhla detekční limity 0,5 ng rtuti, díky kterým je vhodná pro určování koncentrací rtuti v rozmezí 1 – 10ng/ml v krvi, moči, vlasech, tkáních a dalších biologických vzorcích. Tato technika má výhodu ve vysoké rychlosti (každé určení zabere několik minut) a vysoké citlivosti a selektivitě (Merian a kol., 1991).

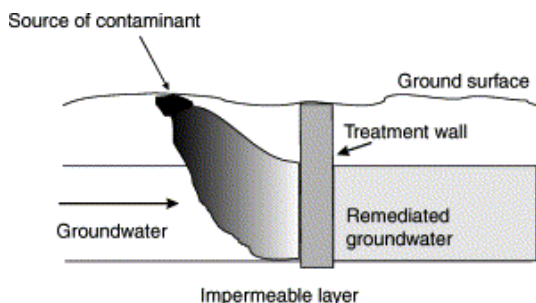
2.6. Způsoby vyčištění kontaminovaných půd

Kovy včetně rtuti mohou způsobit významnou škodu na životním prostředí a lidském zdraví, jako důsledek jejich proměnlivosti a rozpustnosti. Výběr nejvíce vhodné půdy a usazenin pro tyto čisticí metody závisí na charakteristice stanoviště, koncentraci,

typu znečišťujících látek a možnosti odstranění a na konec použití znečištěného substrátu. Postupy zahrnují izolaci, fixaci, zmenšení toxicity, fyzické oddělení a extrakci. Kontaminanty mohou být izolovány a jejich obsah minimalizován dalším pohybem sníží se propustnost odpadu na méně než 1×10^{-7} m/s (podle USA směrnice) a zvýší pevnost nebo nosnost odpadu (Mulligan a kol., 2001).

Hlavní zdroj odpadů se rtutí pochází z použití molekul rtuti v chloralkalickém průmyslu výroby louhů. Kov je většinou pokrýván pomocí sebraných kalů během destilace. Před rokem 1970 značné množství těchto kalů bylo uloženo v zemních zásobárnách nebo vypuštěno do vodních toků ve Spojených státech a dalších průmyslových zemích. Toto nekontrolované nakládání s rtutí vedlo ke značnému ukládání v sedimentech na dně řek a jezer. Navíc, používání fenylrtuti jako fungicidu ve Švédsku ovlivnilo významný koncern v zemi, když značná část ptáků živících se semeny začala vymírat (Merian a kol., 1991).

Fyzikální bariéry vyrobené z oceli, cementu, bentonitu a tvorba stěn injektáží řídkým betonem mohou být použity pro izolaci a snížení pohyblivosti kovu. Další metodou je solidifikace/stabilizace, která zahrnuje tvorbu chemických vazeb, a tím sníží pohyblivost kontaminantů (Mulligan a kol., 2001).

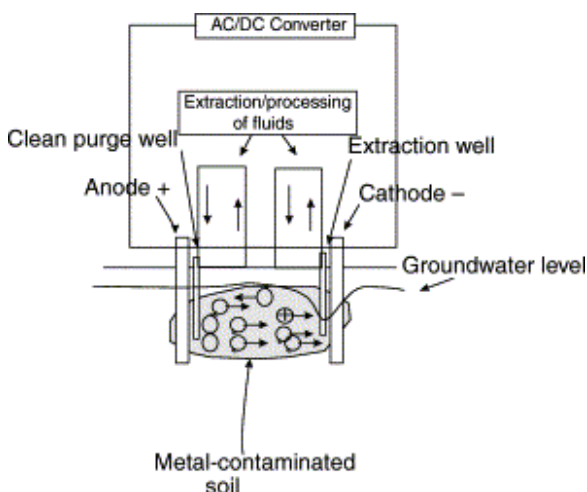


Obr. č. 1 Propustná reaktivní ochranná bariéra umístěná ve spodní vodě k odstranění kovových kontaminantů.

2.6.1. Elektrokinetické metody dekontaminace půd

Další přístup je výběr procesů pro odstranění větších, čistějších částic od menších znečištěnějších. K tomuto dosažení je použito několik procesů. Ty zahrnují: hydrocyklony, oddělení fluidní vrstvy a vyplavování. Přidání zvláštních chemikálií a provzdušňování přiměje tyto částičky, aby plavaly. Elektronické procesy zahrnují procházení minimální intenzity elektrického proudu mezi katodou a anodou, které jsou uloženy v znečištěné půdě. Ionty a malé nabitě částičky, kromě vody, jsou přenesené

mezi elektrodami. Anionty se pohybují ke kladné elektrodě a kationty k záporné. Elektrický spád uvede do pohybu elektrickou migraci (nabitě chemické pohyby), elektroosmózu (pohyb tekutiny), elektroforézu (pohyb nabitých částic) a elektrolýzu. Ústojné roztoky jsou používány k udržení pH u elektrod. Kovy mohou být odstraněny galvanickým pokovováním nebo vylučováním/společným srážením u elektrod (Mulligan a kol., 2001).



Obr. č. 2 Elektrokinetický proces pro dekontaminaci půd. Kationty se pohybují ke katodě a anionty k anodě. Pufrovací roztoky jsou přidávány a odstraňovány při očištění a extrakci pomocí vrtů.

2.6.2. Pyrometalurgické procesy

Pro rtuť jsou nejvíce vhodné pyrometalurgické procesy, které používají vysokou teplotu pece k vytěkání kovů ze znečištěné půdy. Teploty 200 – 700°C jsou užívány k odpaření kontaminantů. Po vyprchání jsou kovy regenerovány nebo imobilizovány. Pro rtuť jsou nejvíce vhodné z důvodu jejího snadného převedení na kovovou podobu pomocí vysokých teplot. Tento typ čištění se obvykle provádí mimo náležité místo kontaminace pro nedostatek mobilních prostředků. Tato metoda je vhodná pro velmi znečištěné půdy (5 – 20%) kde kovové zotavení je ziskové. Rtuť může být snadno regenerována u nižších koncentrací (Mulligan a kol., 2001).

2.6.3. Biochemické procesy

Techniky pro těžbu kovů mikrobiologickými prostředky jsou poněkud omezené časem. Hlavní metody zahrnují biologické vyluhování a oxidačně-redukční reakce.

Biologické vyluhování zahrnuje bakterie *Thiobacillus sp.*, přístup vzduchu, kyselé podmínky (pH 4) při teplotách 15 až 55°C. Bezokyslíkaté usazeniny jsou více vhodné pro ošetření, protože bakterie mohou rozpouštět kovové směsi bez výrazně klesajícího pH. Půdy vyžadují nižší pH hodnoty pro odstranění kovů poté, co již byly vystaveny oxidačním podmínkám.

Další vyluhovací technika, která má schopnost vyčistit půdy kontaminované kovy, je přes výrobu citronové a glukonové kyseliny plísní *Aspergillus niger*, která dané kyseliny může produkovat.

Jsou také známy některé mikroorganismy pro oxidaci a redukci kovových kontaminantů. Rtuť a kadmium může být oxidováno zatímco arsenik a železo může být redukováno.

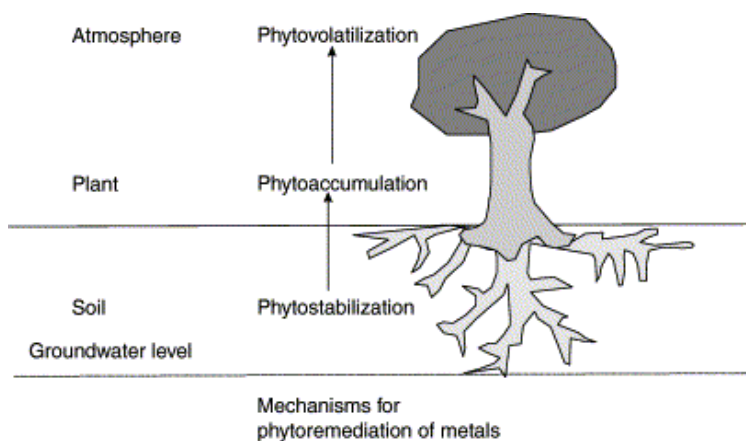
Biologická methylace zahrnuje přidání methylu ($-CH_3$) ke skupině kovů jako arsenik, rtuť, kadmium nebo olovo. Denaturované formy jsou více pohyblivé a mohou migrovat do podzemní vody.

Další procesy (nazývané „microbes“) byly vyvinuty a testovány v Německu u koncentrací rtuti vyšších než 100 ppm. Mezi 95 – 99% rtuti bylo redukováno v laboratorních testech. Protože pohyblivost je ovlivněna jejím oxidačním stavem, tyto reakce mohou ovlivnit pohyblivost kontaminantu (Mulligan a kol., 2001).

2.6.4. Dekontaminace půd pomocí rostlin

Rostliny jako penízek (*Thlaspi*), kopřiva (*Urtica*), merlík (*Chenopodium*) nebo rdesno (*Polygonum*) mají schopnost hromadit těžké kovy a můžou proto být zvažovány jako nepřímá metoda pro čištění znečištěných půd (bioremediace). Tato metoda je omezená na mělké hloubky znečištění. Kořenová filtrace a adsorpce rostlinnou biomasou mohou být použity k sanaci kovem kontaminované podzemní vody. Rostlinná extrakce zahrnuje příjem kovů stromy, bylinami, travinami a plodinami a může být použita pro dekontaminaci půdy. Rostlinná stabilizace je proces vylučování sloučenin z rostlin při snižujícím se půdním pH a tvorbě kovových komplexů. Když se používá tato metoda, musí být brány v úvahu klimatické podmínky a biologická dostupnost kovů. Znečištěné rostliny budou jednou muset být upraveny vhodným způsobem. Některé techniky zahrnují sušení, pálení, zplyňování, pyrolýzu, kyselé extrakce, anaerobní trávení, extrakce oleje, chlorofylová vlákna z rostlin. Nakládání s rostlinami je snazší než zbavit se půdy. Léčivé rostliny budou nejvíce vhodné pro mělké půdy

s nízkými úrovněmi znečištění (2,5 – 100 mg/kg) pro čištění. Hlavní nevýhodou této metody jsou požadované delší časy ve srovnání s ostatními metodami (Mulligan a kol., 2001).



Obr. č. 3 Schématický diagram, který ukazuje mechanismy procesu dekontaminace rostlinami pro odstranění kovů.

3. METODIKA

3. 1. Popis lokalit

3. 1. 1. Popis lokality u obce Velký Chuchelec

Lokalita k odběru vzorků půdy se nachází východně od obce Velký Chuchelec na Českokrumlovsku v jižních Čechách. Nadmořská výška této lokality je 650 m.n.m. a podél východní strany lokality vede silnice, která je lemována stromovou alejí. Přesto žádná část lokality není touto alejí zastíněna.

Do půdního typu řadíme tuto lokalitu mezi hnědé půdy, illimerizované (skeletovité) půdy. Podle půdního druhu ji však řadíme mezi hlinité.

Podle meteorologického měření zde byla naměřena průměrná teplota v roce 2006 7,9 °C. Za vegetační období (duben až září) to byla teplota 14,57 °C. Průměrný atmosférický úhrn srážek zde byl za vegetační období (duben až září) 579,3 mm a za celý rok 780 mm.

Lokalita je rozdělena na dvě plochy 1 a 2, které jsou dále rozděleny na malé parcely o rozměru 3 x 10 metrů (viz obr. č.1, 1a). Na každé ploše probíhá jiný způsob obhospodařování od roku 1999, a to následující kombinace, jak je uvedeno v legendě u obr. č. 2. Zkratky na parcelách zkoumané lokality jsou utvořeny vždy z počátečního písmene dané činnosti, která je na parcele vykonávána a číslo označuje kolikrát za rok tato činnost probíhala. Pokud je parcela hnojena, je za zkratkou obdělávání připsána zkratka pro dusičná, fosforečná a draselná hnojiva – NPK, pokud není hnojena je to zapsáno nulou. Např. parcela pasena třikrát za rok a hnojena je označena jako P3x/NPK. Pokud se na parcele provádějí dvě činnosti jako např. mulčování a kosení je to označeno zkratkou M+K.

Na ploše 1 je několik způsobů obhospodařování. Je zde půda ponechaná ladem, jedenkrát za rok mulčovaná, jedenkrát za rok kosená, nalezneme zde i kombinaci mulčování a kosení a můžeme zde najít i parcely, na kterých byla prováděna simulace rytí prasete divokého pomocí ručního zahradního náradí (motyka). Největší část plochy je kosená ve dvou a třech cyklech za rok, u kterých se ještě střídá pouze kosení nebo kosení a hnojení NPK hnojivy.

Na ploše 2 je také několik druhů hospodaření. Dvě parcely jsou ponechané ladem, na některých probíhá mulčování v kombinaci s pastvou a na jiné jsou udržovány

kombinací kosení a pastvou. Kombinace kosení s pastvou je ještě doplněna na některých parcelách o hnojení NPK hnojivy. Nejvíce parcel na této ploše je udržována pastvou ve dvou, třech a čtyřech ročních cyklech a některé jsou též doplněny hnojením NPK hnojivy.

Na parcelách obou ploch jsou ještě rozmístěné lyzimetry na odběr lyzimetrických vod. Jsou umístěné u všech ověřovaných variant ve třech opakováních s horizontální retenční plochou 0,25 m² v hloubce 50 cm pod povrchem půdy. Z těchto lyzimetrů byly odebírány vzorky vod na analýzu obsahu rtuti a dalších parametrů, které nebyly předmětem této práce.

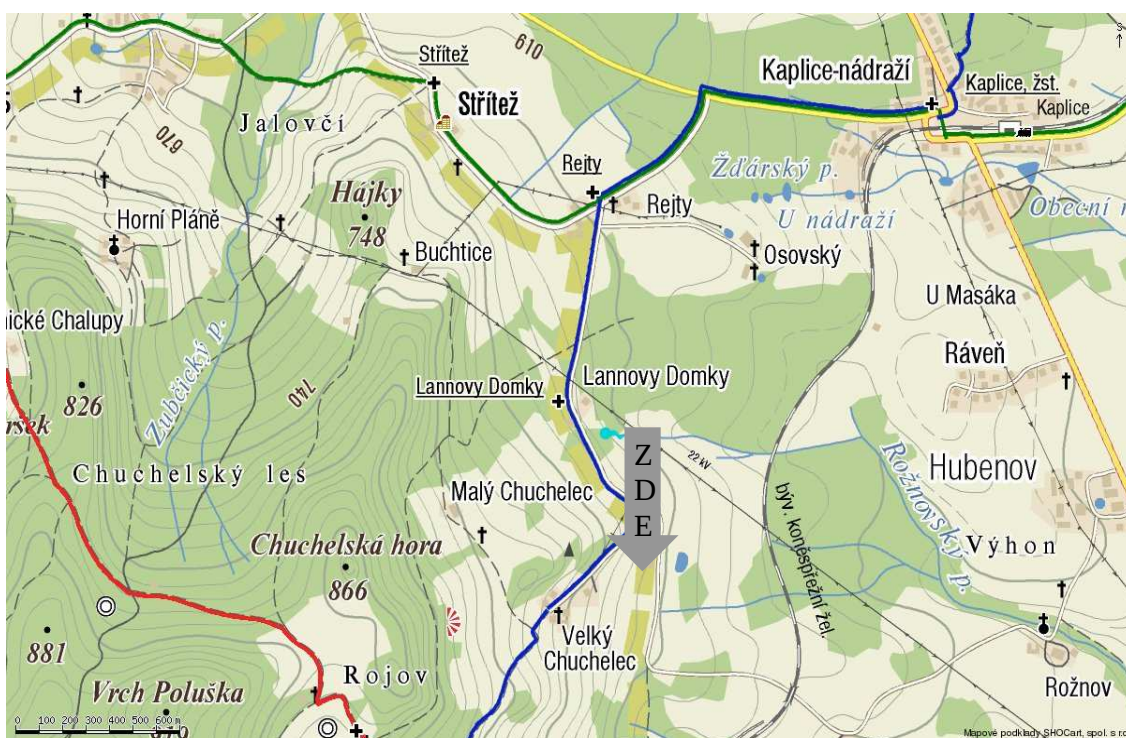
Hnojení této lokality probíhá NPK hnojivy v dávce 100 kg N, 30 kg P a 50 kg K na hektar za rok. Hnojí se vždy na jaře. Pouze dusík se rozděluje na dvě části. 70 kg se používá na jaře a 30 kg se používá po první seči.

Jako dusičnanové hnojivo se používá hnojivo LAV, které obsahuje 27,5% N. Pro hnojení fosforem se používá 46% superfosfát trojitý (SPT) a k hnojení draslíkem se používá 60% draselná sůl (DS). Celá lokalita se též jedenkrát za 3-4 roky vápní 2,8 tunami mletého CaCO₃ – MgCO₃ na hektar.

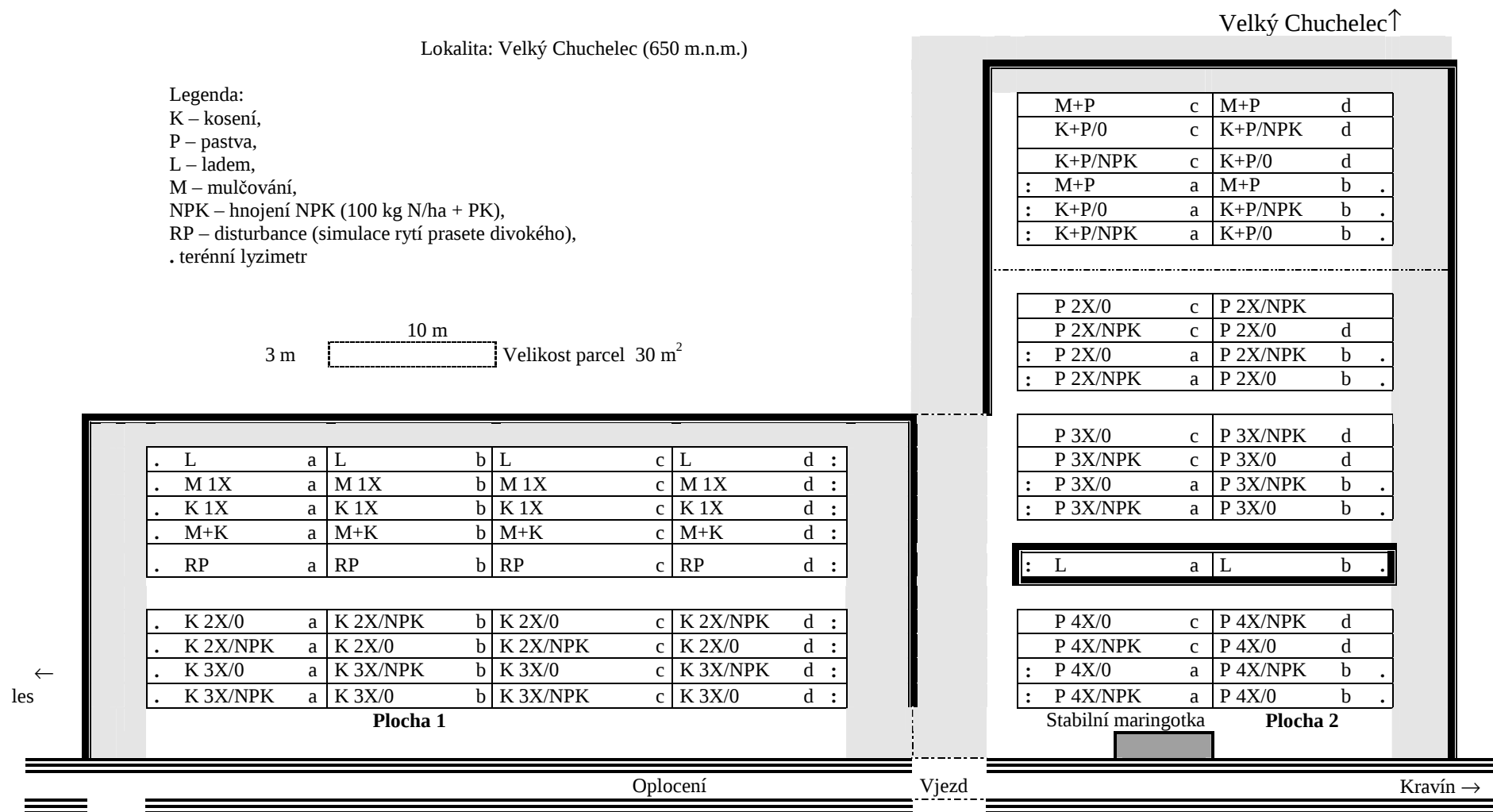
Na obou plochách je značná různorodost vyskytujících se druhů. Na celé lokalitě se nejvíce vyskytuje bojínek luční (*Phleum pretense*), smetánka lékařská (*Taraxacum officinale*) a srha říznačka (*Dactylis glomerata*). V menší míře jsou zde zastoupené i jiné druhy jako např. trojštět žlutavý (*Trisetum flavescens*), jitrocel kopinatý (*Plantago lanceolata*), jetel luční (*Trifolium pretense*) a další. Druhovou rozmanitost přítomných druhů lze pozorovat podle způsobu hospodaření na určitých parcelách v lokalitě.



Obr. č. 1: Letecký snímek zkoumané lokality u obce Velký Chuchelec



Obr. č. 1a: Určení lokality pomocí turistické mapy.



Obr. č. 2: Schématický náčrt pokusné lokality u obce Velký Chuchelec

3. 1. 2. Popis lokalit u obce Břehov a obce Lužice u Netolic

Obec Břehov se nachází asi 10 km severozápadně od krajského města České Budějovice. Nadmořská výška obce je 403 metrů nad mořem. Půdní druh je zde hlinitý až jílovitý. Obec Lužice se nachází jižně od obce Netolice v okrese Prachatice. Obec Lužice je vzdálená od obce Břehov asi 10 km. Vzorky z této lokality byly odebrány na kótě K 516.

3.2. Materiál

Půdní vzorky byly odebrány 3. dubna 2007 ze všech parcel v lokalitě. Odebíraly se z hloubky 10 – 20 cm na okraji každé parcely a byly umístěny do sáčku s popisem dané parcely (Př. Plocha 1, varianta M 1x, paralelka a). Vzorky se nechaly dobře proschnout volně na vzduchu a byly připraveny k dalšímu zpracování pro analýzu.

3.3. Metodika

3.3.1. Příprava vzorku pro analýzu

Dobře proschlý vzorek byl nejprve pomocí třecí misky s tloučkem rozdrcen na menší velikost částic. Upravený vzorek byl proset přes síta dvou velikostí. Nejprve přes síto s velikostí ok 1 MESH, aby byl zbaven hrubých nečistot. Po dalším drcení pak přes síto s velikostí ok 0,5 MESH. Takto upravený vzorek byl již připravený k analýze na atomovém absorpčním spektrometru.

3.3.2. Stanovení celkové rtuti z půd

Pro stanovení rtuti byl použit jednočelový atomový absorpční spektrometr AMA typ 254 od firmy Altec s. r. o. Praha, který pracuje technikou generování studených par rtuti s následným zachytem a nabohacením na zlatém amalgamátoru. Tento přístroj umožňuje stanovení obsahu rtuti v pevných vzorcích, aniž bychom je museli předem rozkládat.

Navážka vzorku byla cca 50 mg půdy. Navážený vzorek se uložil do přístroje a nastavily se doby spalování vzorku. V případech půdy to byly hodnoty 10, 120 a 45 vteřin.

Ověřování správnosti měření přístroje se provádí referenčním vzorkem, který pochází ze sady českých referenčních materiálů. Sada certifikovaných referenčních

materiálů je určena pro ověřování správnosti analytických metod, pro stanovení celkových prvků v půdách a materiálech s podobnou matricí a pro stanovení obsahů podílů prvků vyluhovatelných z těchto materiálů uvedenými konvenčními postupy. Referenční vzorek je označen CRM 7002 Light Sandy Soil. Je to lehká písčitá půda se zvýšenými obsahy analytů. Certifikované a informační hodnoty celkového obsahu pro rtuť je $0,090 \pm 0,012 \mu\text{g/g}$.

4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

4.1. Výsledky měření rtuti na AMA 254

V tabulce č.1, 2 a 3 jsou uvedeny výsledky měření rtuti u sledovaných lokalit a variant na přístroji AMA 254 ($\mu\text{g/g}$). Již v tabulce č. 1 a 2 je vidět, že obsah rtuti v lokalitě Velký Chuchelec byl nižší na ploše 1, která je obhospodařována kosením, mulčováním, ladem a rytím prasete divokého, než na ploše 2, která je obhospodařována převážně pastvou. Rozdíl obsahů celkové rtuti mezi dvěma plochami z této lokality je vidět z grafu č. 1.

V následujících grafech 2 a 3 je znázorněno kolik celkové rtuti bylo naměřeno na jaké variantě. Je zde vidět jaké rozdíly v rámci variant zde byly. Na ploše 1 jsou rozdíly minimální jako např. u varianty „Ladem“ nebo naopak velice vysoké jako např. u variant „Mulčování a kosení“ nebo „Kosení třikrát za rok“. Na ploše 2 jsou rozdíly mezi naměřenými obsahy celkové rtuti v rámci varianty rozdílnější vícekrát.

Obsah celkové rtuti na ploše 1 byl v rozmezí 0,02648 až 0,11706 mg/kg sušiny s průměrem hodnot a směrodatnou odchylkou $0,04335 \pm 0,018964$. Na ploše 2 byl obsah celkové rtuti v rozmezí 0,05345 až 0,06064 mg/kg sušiny s průměrem hodnot a směrodatnou odchylkou $0,06380 \pm 0,01297$. Rozdíly v rámci jednoho druhu obhospodaření jsou vidět v tabulkách a grafech umístěných v příloze. Z těchto grafů vyplývá, že obsah celkové rtuti byl nejvyšší na parcele obhospodařované mulčováním v kombinaci s kosením na ploše 1. Naměřená hodnota byla 0,11706 mg/kg sušiny. Nejnižší obsah celkové rtuti byl naměřen na parcele obhospodařované kosením třikrát za rok a hnojené NPK hnojivy na ploše 1. Naměřená hodnota byla 0,02648 mg/kg sušiny. Z uvedených grafů je nejprůkaznější rozdíl mezi plochami 1 a 2 při ponechání parcely ladem viz. graf č. 4. Ostatní grafy v rámci druhu obhospodařování jsou uvedeny v příloze.

Rozdíly obsahů rtuti v rámci lokalit je vidět z tabulky č. 4 a grafu č. 5. Na tomto grafu je vidět, že nejvíce celkové rtuti obsahovaly lesní půdy s označením F+H, což je fermentační a humifikační horizont. Nejsvrchnější část lesní půdy. Následovala lesní půda s označením A1 +A2, což je minerální půdní horizont. Z grafu je vidět, že se obsah na lokalitách zvyšoval v pořadí: orná půda < louka < les A1+A2 < les H+F.

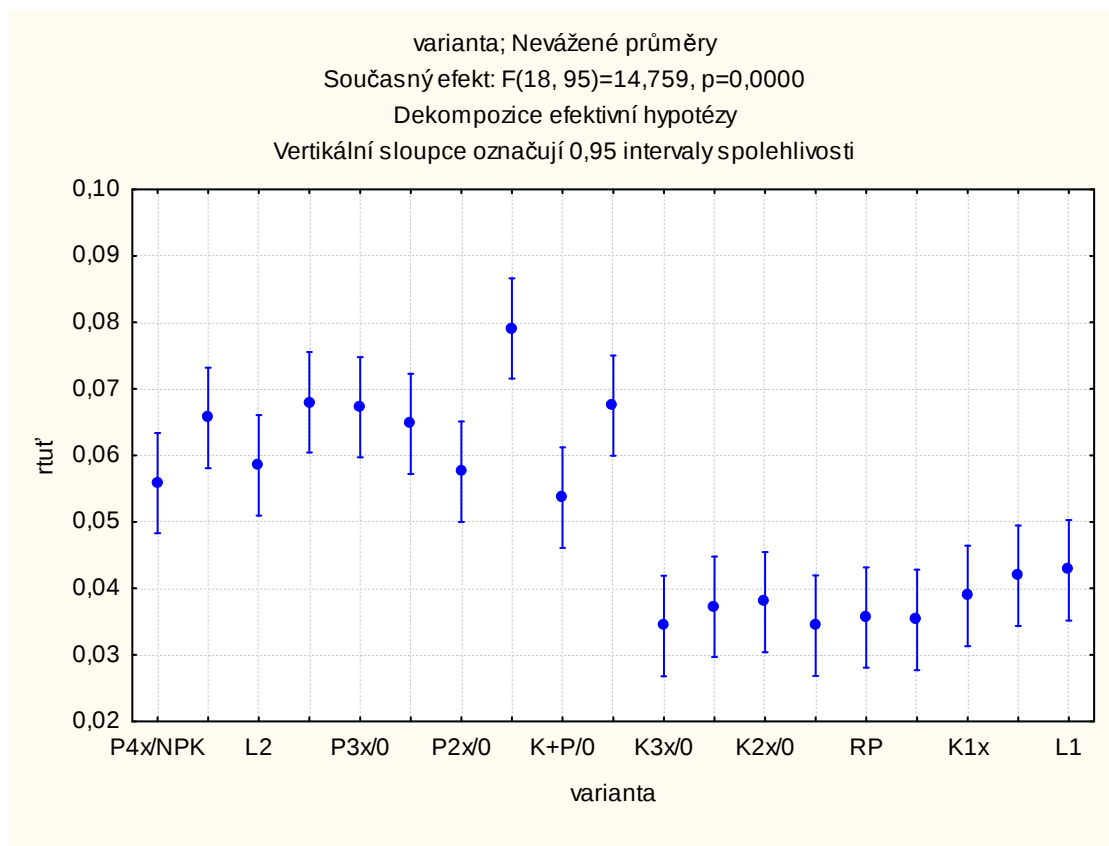
Tab. č. 1: Naměřený celkový obsah rtuti na ploše 1 (mg/kg sušiny).

Varianta	Plocha	Aritm. průměr	Sd	Rsd
K3x/NPK	1	0,02684	0,00112	4,18
RP	1	0,02898	0,00149	5,13
K3x/0	1	0,02912	0,00072	2,49
K1x	1	0,03132	0,00049	1,55
K2x/NPK	1	0,03156	0,00095	3,03
RP	1	0,03241	0,00051	1,58
K2x/0	1	0,03421	0,00060	1,75
M+K	1	0,03519	0,00156	4,45
M+K	1	0,03532	0,00065	1,84
K2x/NPK	1	0,03794	0,00131	3,46
RP	1	0,03927	0,00097	2,47
K3x/0	1	0,03982	0,00147	3,68
Ladem	1	0,04084	0,00088	2,14
M1x	1	0,04087	0,00038	0,93
Ladem	1	0,04113	0,00126	3,07
K2x/0	1	0,04140	0,00208	5,02
M1x	1	0,04311	0,00095	2,21
Ladem	1	0,04463	0,00063	1,42
K1x	1	0,04642	0,00188	4,05
K3x/NPK	1	0,04675	0,00283	6,06
K1x	1	0,06377	0,00097	1,52
K3x/0	1	0,06904	0,00292	4,24
M+K	1	0,11706	0,00261	2,23
Celkový aritm. průměr		0,04335		
Sd		0,018964		

Vysvětlivky: Aritm. průměr = obsah celkové rtuti v mg/kg sušiny; Sd = směrodatná odchylka; Rsd = odchylka v procentech

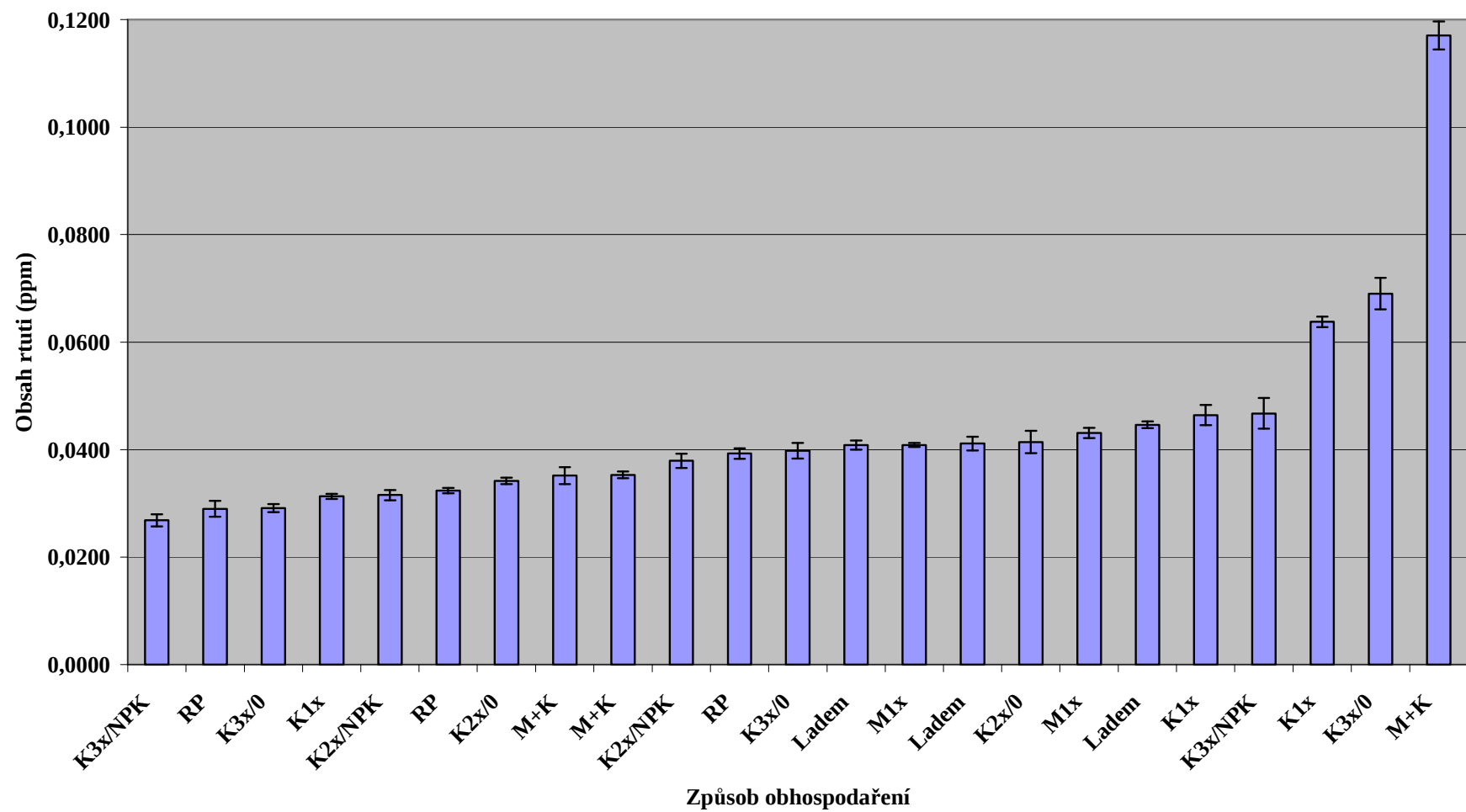
Tab. č. 2: Naměřený celkový obsah rtuti na ploše 2 (mg/kg sušiny).

Varianta	část	Aritm. průměr	Sd	Rsd
P4x/0	2	0,04626	0,00073	1,57
P3x/0	2	0,04779	0,00224	4,68
P4x/NPK	2	0,05104	0,00186	3,64
Ladem	2	0,05232	0,00136	2,59
K+P	2	0,05345	0,00156	2,93
P2x/NPK	2	0,05345	0,00056	1,05
P2x/0	2	0,05393	0,00265	4,92
K+P	2	0,05465	0,00105	1,93
P3x/NPK	2	0,05923	0,00128	2,16
P4x/NPK	2	0,06064	0,00145	2,38
P2x/0	2	0,06115	0,00198	3,24
Ladem	2	0,06471	0,00195	3,01
M+P	2	0,06537	0,00144	2,20
M+P	2	0,06958	0,00161	2,32
K+P/NPK	2	0,07152	0,00394	5,50
P2x/NPK	2	0,07599	0,00192	2,53
P3x/NPK	2	0,07671	0,00272	3,55
P4x/0	2	0,08498	0,00115	1,35
P3x/0	2	0,08665	0,00485	5,59
K+P/NPK	2	0,08667	0,00106	1,23
Celkový aritm. průměr		0,06380		
Sd		0,01297		

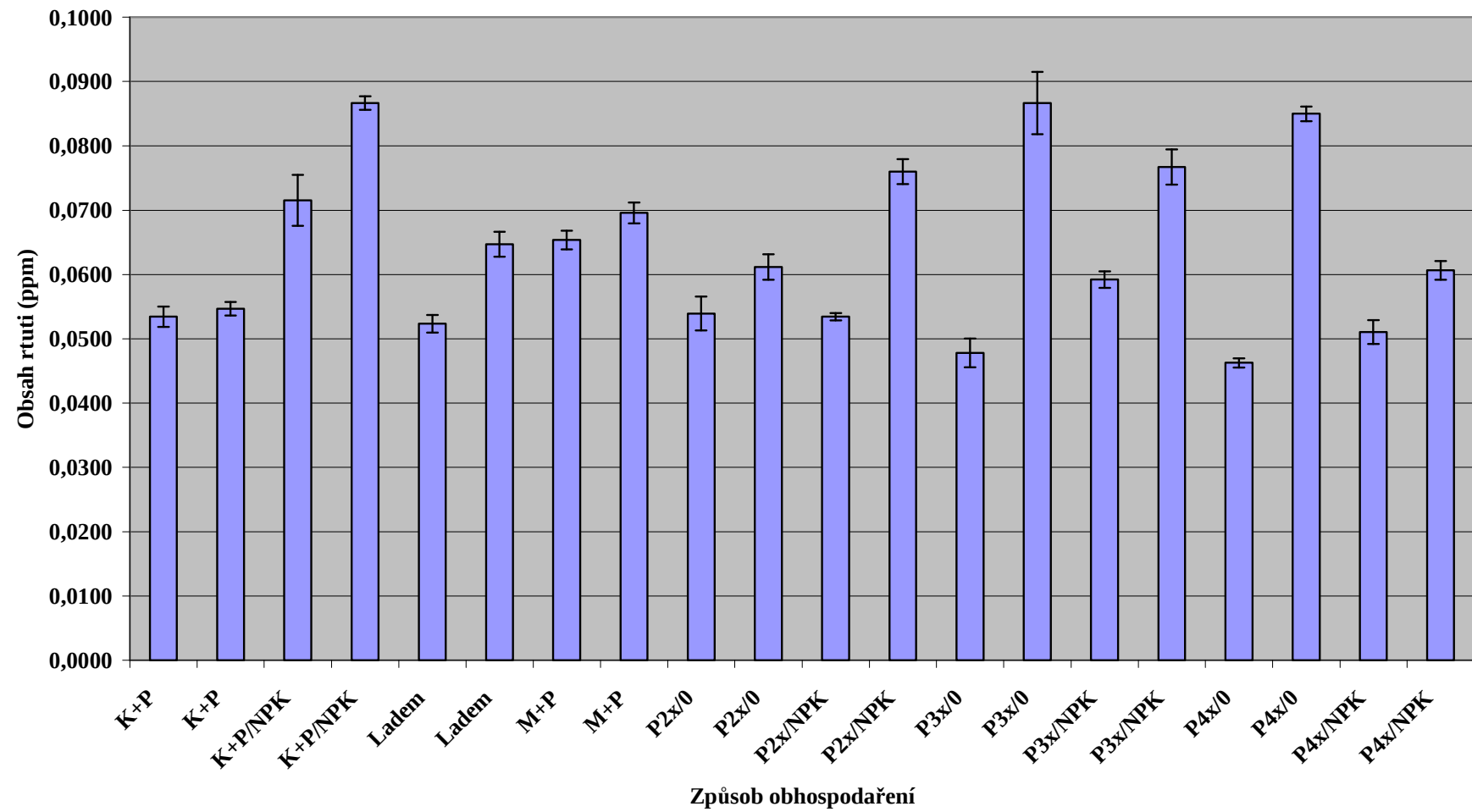


Graf č. 1 Hodnoty obsahů celkové rtuti u ověřovaných variant na celé lokalitě.

Graf č.2 Obsah celkové rtuti na ploše 1

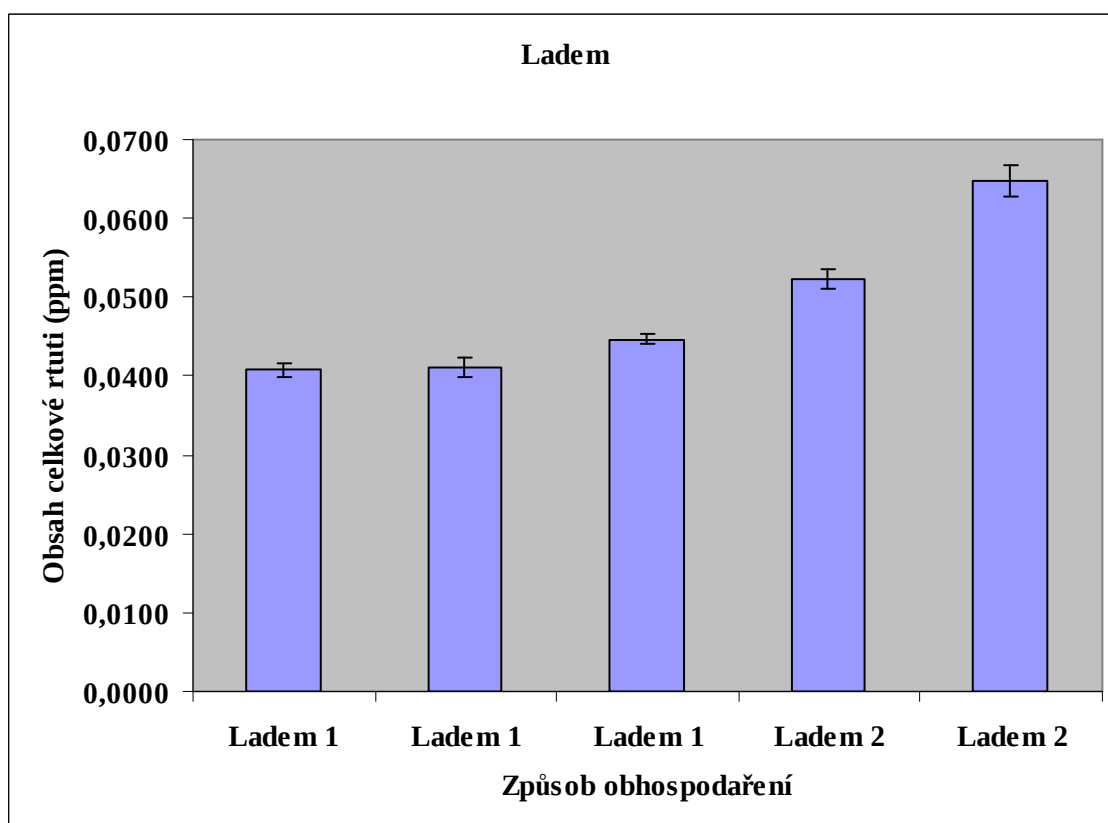


Graf č.3 Obsah celkové rtuti na ploše 2



Tab. 3 Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných ladem na plochách 1 a 2.

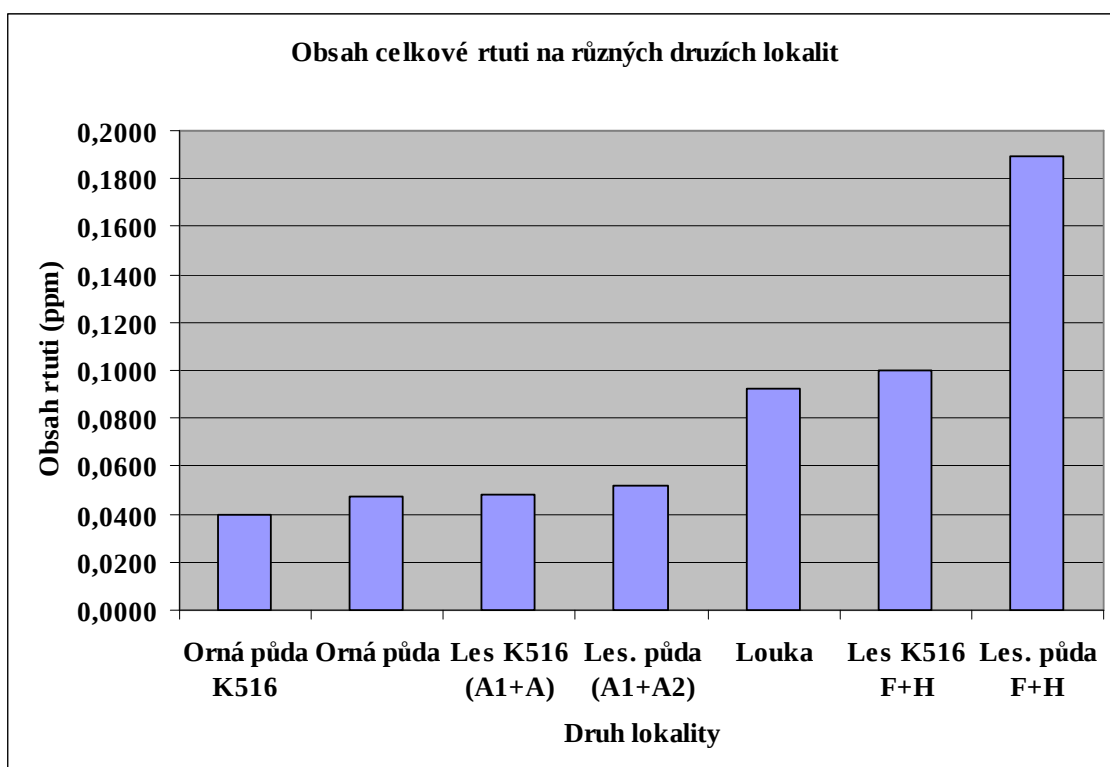
Varianta	část	Mean	Sd	Rsd
Ladem 1	1	0,04084	0,00088	2,14
Ladem 1	1	0,04113	0,00126	3,07
Ladem 1	1	0,04463	0,00063	1,42
Ladem 2	2	0,05232	0,00136	2,59
Ladem 2	2	0,06471	0,00195	3,01



Graf č. 4 Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných ladem.

Tab. č. 4: Obsah celkové rtuti na dalších testovaných lokalitách (Břehov, Lužice).

Varianta	Plocha	Aritm. průměr	Sd	Rsd
Les. půda (A1+A2)	Lužice	0,05172	0,00275	5,31
Les. půda F+H	Lužice	0,18960	0,00436	2,30
Louka	Lužice	0,09244	0,00367	3,97
Orná půda	Břehov	0,04704	0,00172	3,66
Les K516 F+H	Lužice	0,09975	0,00617	6,19
Les K516 (A1+A)	Lužice	0,04785	0,00456	9,53
Orná půda K516	Lužice	0,04007	0,00238	5,93



Graf č. 5 Obsah celkové rtuti na dalších testovaných lokalitách (Břehov, Lužice).

4.2. Statistické vyhodnocení

Statistické zpracování bylo provedeno pomocí statistického testu ANOVA a Fischerova LSD testu. Nejprve se provádělo hodnocení lokality jako celku. Dále se pomocí tohoto testu zpracovaly obě plochy zvlášť. Byla zpracována také analýza variací u těchto ploch (tab. 5 - 12). Pro vyhodnocení byly použity grafy neváženého průměru a s vyznačením statistických měr polohy (grafy 6 - 10).

Tab. č. 5: Analýza variací obsahů rtuti v půdách u ověřovaných variant (plocha 1 a 2 společně).

	Zdroj proměnlivosti	Rozptyl (MS)	Počet stupňů volnosti	F	p – hladina (pravděpodobnosti H_0)
Hlavní efekt	varianta	0,001279	18	14,759	0,000**
Opakování 1 – půdní vzorek		0,00026	1	0,958	0,3298
Opakování 2 – dílčí měření		0,00005	5	0,185	0,9678

- 1) p-hodnota je hladina pravděpodobnosti, pro kterou platí nulová hypotéza (H_0), že dvě varianty sledování (obsahy rtuti v půdě) se od sebe statisticky významně neliší. Je-li p-hodnota $< 0,05$ popř. $i < 0,01$, zamítáme H_0 a mezi variantami sledování je statisticky významný (*) popř. velmi významný rozdíl (**).

Tab. č. 6: Průměrné obsahy rtuti (v $\mu\text{g/g}$) u ověřovaných variant s vyznačením homogenních skupin ($\alpha = 0,05$).

Průkazné vlivy (varianty)	Průměr Obsahů rtuti	Homogenní skupiny na hladině stat. významnosti $\alpha = 0,05$				
		1	2	3	4	5
K3x/0	0,034345	****				
K2x/NPK	0,034383	****				
M+K	0,035257	****				
RP	0,35632	****				
K3x/NPK	0,037223	****				
K2x/0	0,037923	****				
K1x	0,038868	****				
M1x	0,041907	****				
L1	0,042733	****				
K+P/0	0,053660		****			
P4x/NPK	0,055842		****	****		
P2x/0	0,057537		****	****	****	
L2	0,058513		****	****	****	
P2x/NPK	0,064722			****	****	
P4x/0	0,065618			****	****	
P3x/0	0,067222				****	
M+P	0,067477				****	
P3x/NPK	0,067970				****	
K+P/NPK	0,079095					****

Tato tabulka uvádí, které varianty jsou si statisticky podobné. Tabulka byla zhotovena pomocí Fischerova LSD testu. Tento test je citlivý a méně přísný. Podle přísnosti a druhu testu se utvoří daný počet homogenních skupin. Čím více skupin, tím přesnější a citlivější test.

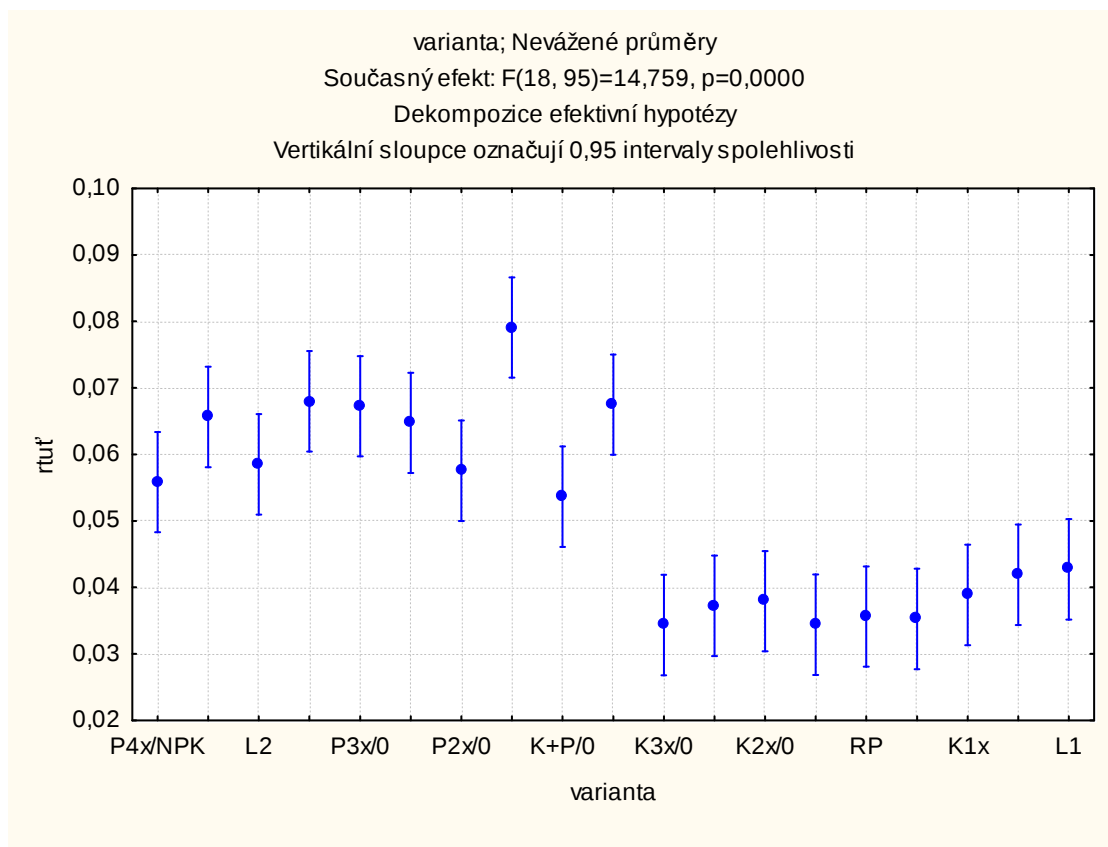
Varianty, které jsou pomocí hvězdiček uspořádané do skupiny se v rámci jedné skupiny statisticky neliší. Ale varianty zařazené do skupiny 1 se již statisticky liší od variant zařazených do skupiny 2, 3, 4 a 5. Pouze varianty u kterých se označení hvězdičkami překrývá v rámci skupin se také mezi sebou statisticky neliší. Jako např.: P4x/NPK, P2x/0 a L2.

Tab. č. 7: Analýza variancí obsahů rtuti v půdách u ověřovaných ploch 1 a 2.

	Zdroj proměnlivosti	Rozptyl (MS)	Počet stupňů volnosti	F	p – hladina (pravděpodobnosti H_0)
Hlavní efekt	varianta	0,019479	1	185,197	0,000**

Tab. č. 8: Průměrné obsahy rtuti (v $\mu\text{g/g}$) u ověřovaných ploch s vyznačením homogenních skupin ($\alpha = 0,05$).

Průkazné vlivy (varianty)	Průměr Obsahů rtuti	Homogenní skupiny na hladině stat. významnosti $\alpha = 0,05$	
		1	2
Plocha 1	0,037586	****	
Plocha 2	0,063766		****



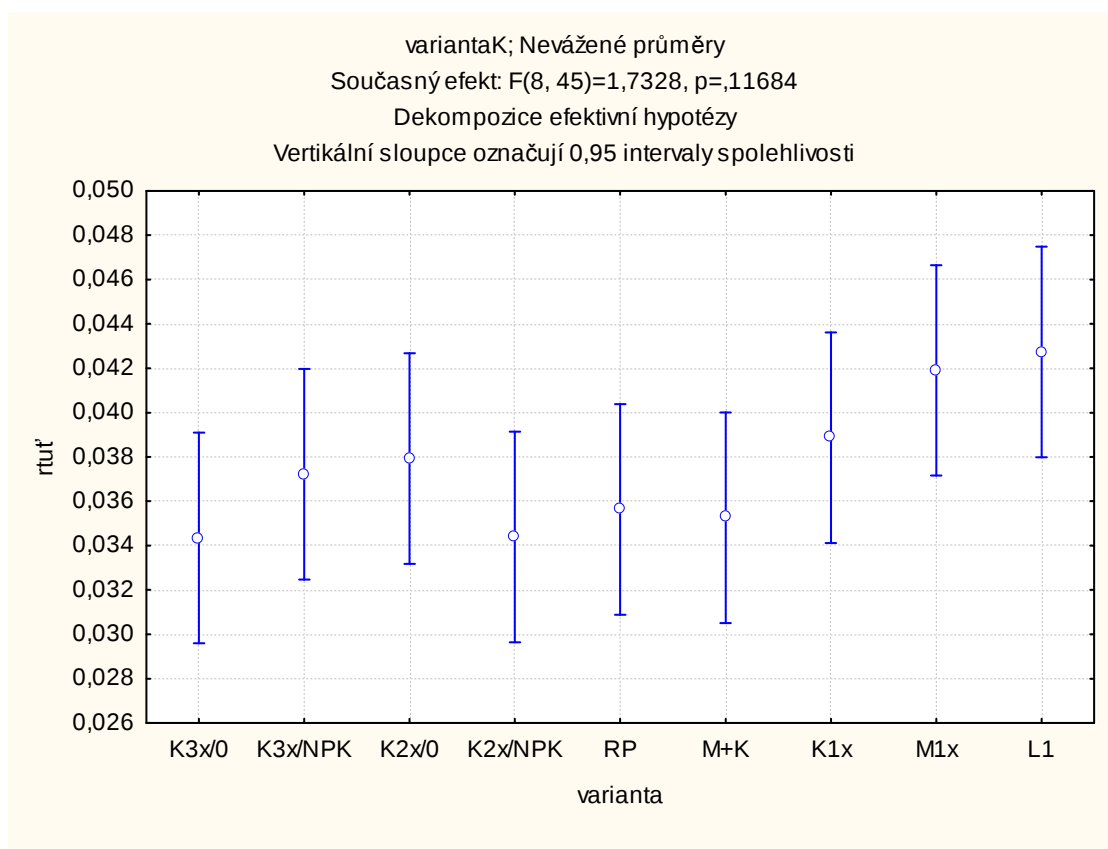
Graf č. 6 Hodnoty obsahů celkové rtuti u ověřovaných variant na celé lokalitě.

Tab. č. 9: Analýza variancí obsahů celkové rtuti v půdách u ověřované plochy 1.

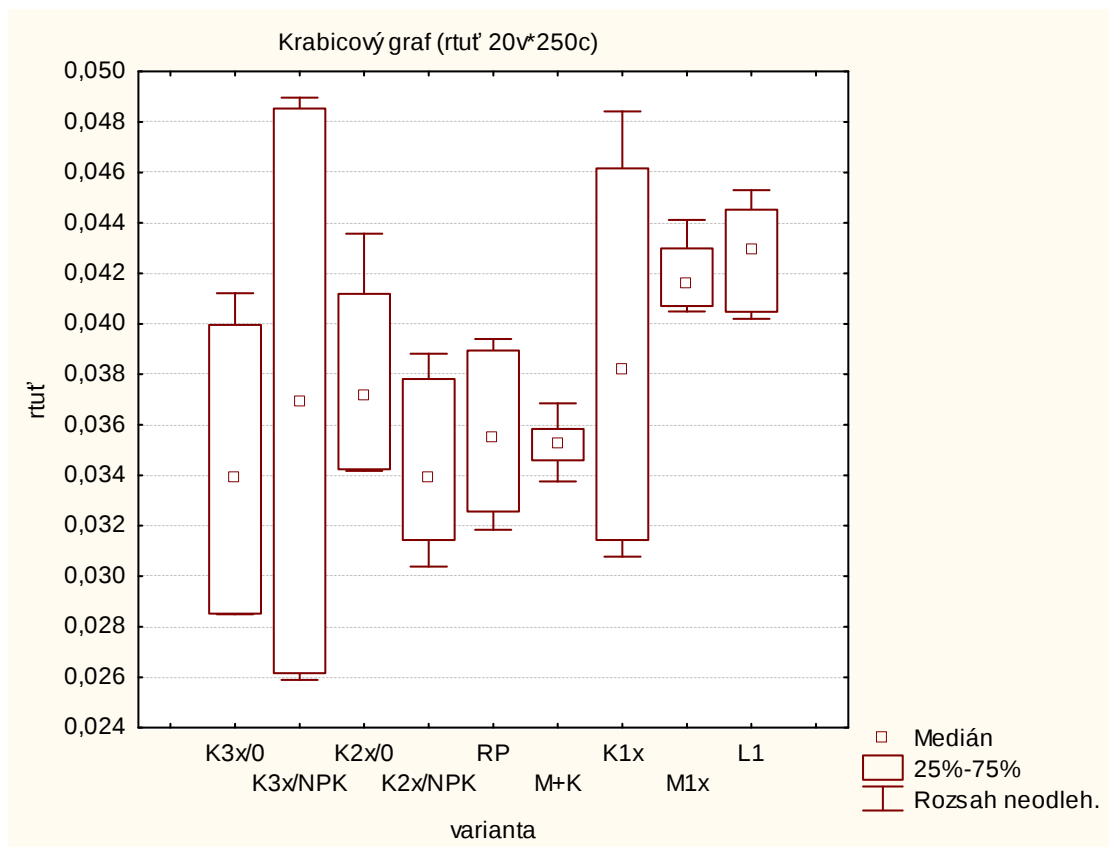
	Zdroj proměnlivosti	Rozptyl (MS)	Počet stupňů volnosti	F	p – hladina (pravděpodobnosti H_0)
Hlavní efekt	varianta	0,000058	8	1,733	0,116841

Tab. č. 10: Průměrné obsahy celkové rtuti (v $\mu\text{g/g}$) u ověřované plochy 1 s vyznačením homogenních skupin ($\alpha = 0,05$).

Průkazné vlivy (varianty)	Průměr Obsahů rtuti	Homogenní skupiny na hladině stat. významnosti $\alpha = 0,05$		
		1	2	3
K3x/0	0,034345	****		
K2x/NPK	0,034383	****	****	
M+K	0,035257	****	****	
RP	0,035632	****	****	
K3x/NPK	0,037223	****	****	****
K2x/0	0,037923	****	****	****
K1x	0,038868	****	****	****
M1x	0,041907		****	****
L1	0,042733			****



Graf č. 7 Obsah celkové rtuti na ploše 1.



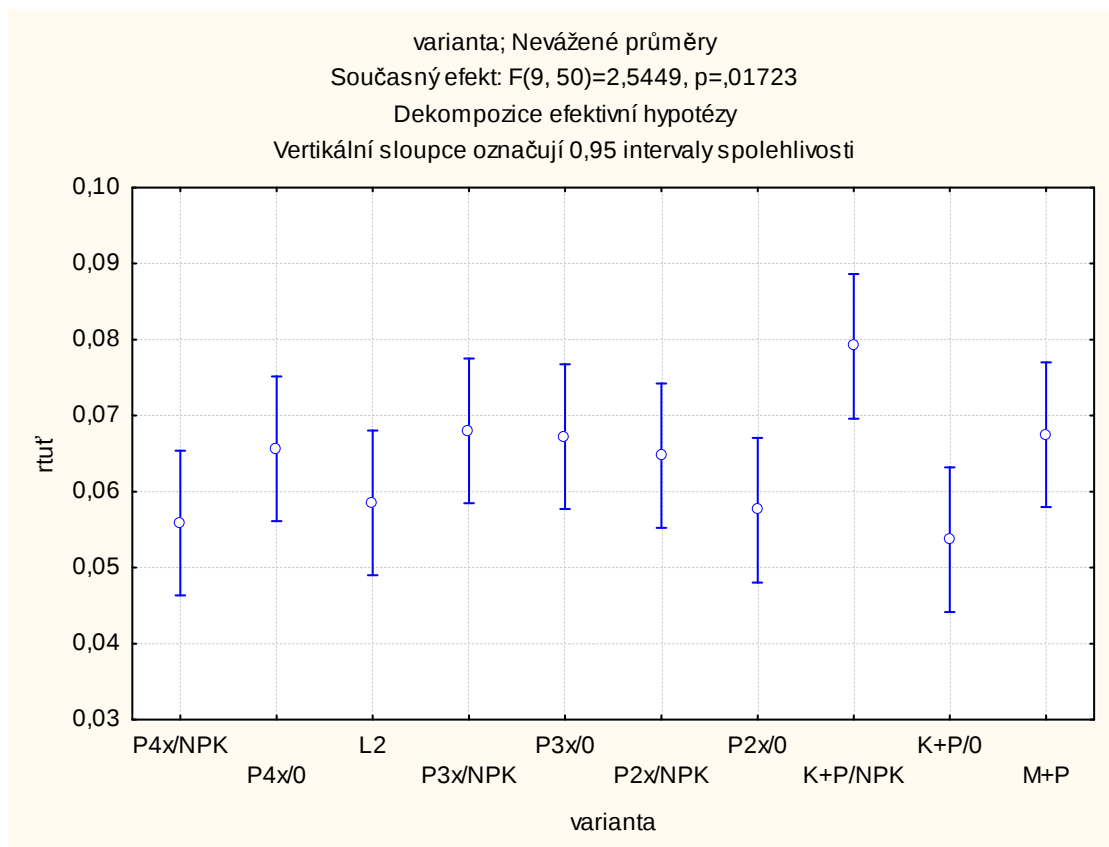
Graf č. 8 Obsah celkové rtuti na ploše 1 s vyznačením statistických měr polohy.

Tab. č. 11: Analýza variancí obsahů celkové rtuti v půdách u ověřované plochy 2.

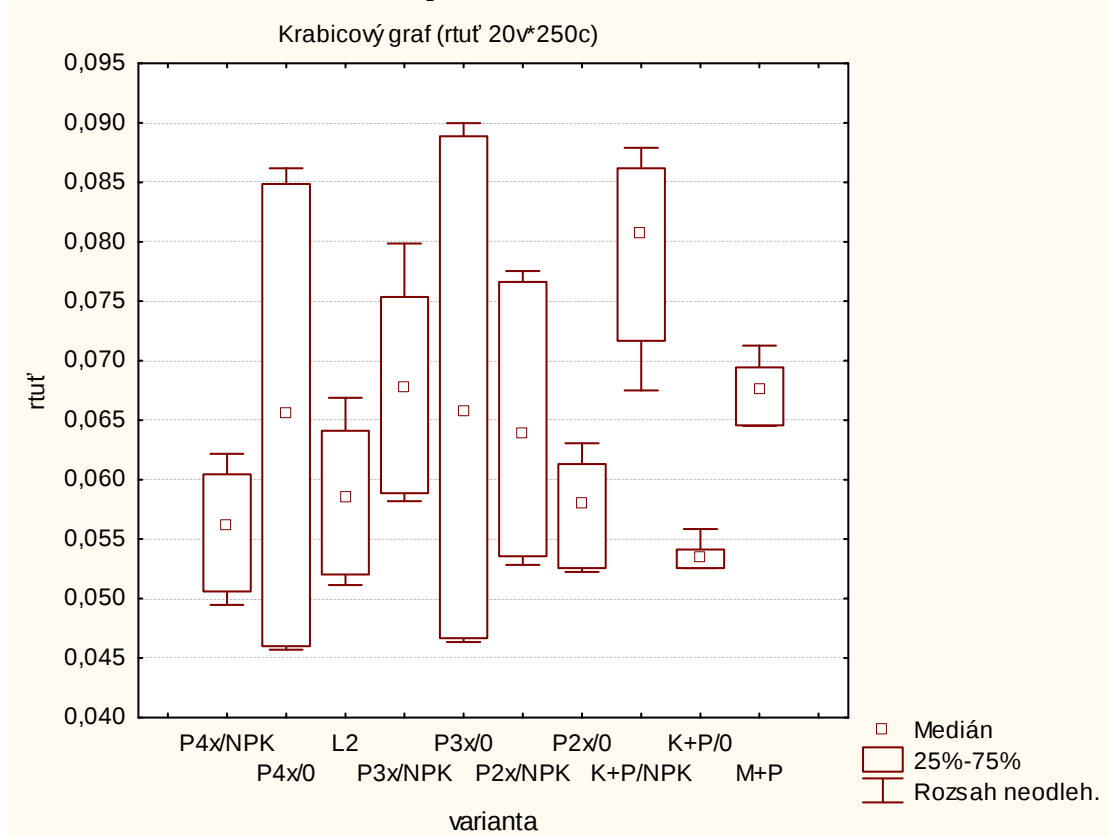
	Zdroj proměnlivosti	Rozptyl (MS)	Počet stupňů volnosti	F	p – hladina (pravděpodobnosti H_0)
Hlavní efekt	varianta	0,000343	9	2,545	0,017234

Tab. 12: Průměrné obsahy celkové rtuti (v $\mu\text{g/g}$) u ověřované plochy 1 s vyznačením homogenních skupin ($\alpha = 0,05$).

Průkazné vlivy (varianty)	Průměr Obsahů rtuti	Homogenní skupiny na hladině stat. významnosti $\alpha = 0,05$		
		1	2	3
K+P/0	0,053660	****		
P4x/NPK	0,055842	****	****	
P2x/0	0,057537	****	****	
L2	0,058513	****	****	
P2x/NPK	0,064722	****	****	
P4x/0	0,065618	****	****	
P3x/0	0,067222		****	****
M+P	0,067477		****	****
P3x/NPK	0,067970		****	****
K+P/NPK	0,079095			****



Graf č. 9 Obsah celkové rtuti na ploše 2.



Graf č. 10 Obsah celkové rtuti na ploše 2 s vyznačením statistických měr polohy.

4.3. Korelace obsahu celkové rtuti v půdách s obsahem rtuti v lyzimetrických vodách

Lyzimetrické vody jsou sbírány z lyzimetrů, které jsou umístěny na každé parcele s různou variantou obhospodařování v dané lokalitě. V těchto vodách byl změřen obsah rtuti a byl porovnán s obsahem celkové rtuti v půdách. Některé hodnoty jsou třikrát některé pouze dvakrát za rok z důvodů absence výskytu vody v lyzimetru. Tabulka č. 13 uvádí hodnoty naměřené na ploše 1. Vidíme, že nejvyšší obsah rtuti v lyzimetrických vodách byl naměřen na variantě disturbance prasetem divokým. Hodnota tohoto obsahu byla 0,001791 µg/l. V tabulce č. 14 jsou uvedené hodnoty naměřené na ploše 2. Zde byla nejvyšší hodnota naměřena na variantě mulčované v kombinaci s pastvou. Hodnota tohoto obsahu byla 0,001215 µg/l.

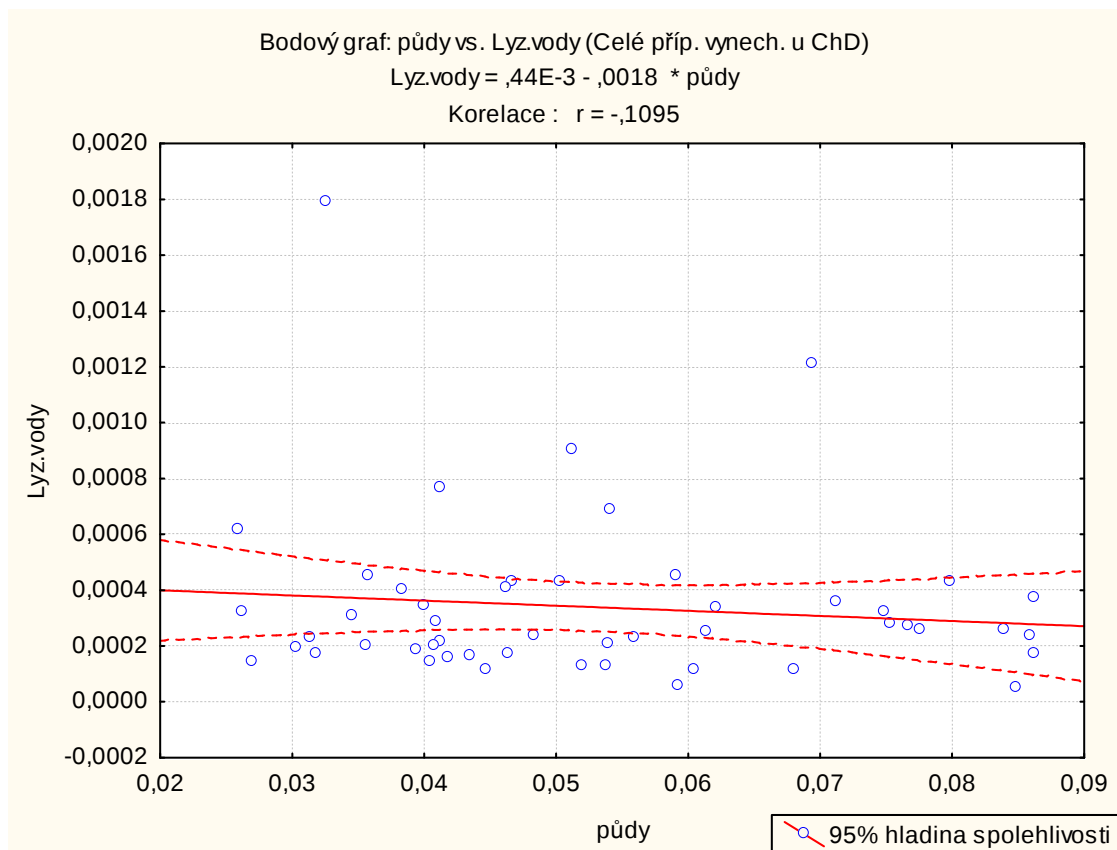
Obsah rtuti v lyzimetrických vodách v korelaci s obsahem celkové rtuti v půdě na celé lokalitě Velký Chuchelec uvádí graf č. 11. Grafy závislosti obsahu celkové rtuti v půdě a lyzimetrických vodách na plochách 1 a 2 jsou uvedeny v příloze.

Tab. č. 13: Obsah rtuti v lyzimetrických vodách v µg/l na ploše 1.

Varianta	Plocha	Obsah Hg v půdách [mg/kg]	Obsah rtuti v lyz. vodách [µg/l]
K3x/0	1	0,03829	0,000402
K3x/0	1	0,03996	0,000342
K3x/0	1	0,04121	0,000214
K3x/NPK	1	0,02589	0,000614
K3x/NPK	1	0,02616	0,000325
K3x/NPK	1	0,02694	0,000145
K2x/0	1	0,04119	0,000769
K2x/0	1	0,03943	0,00019
K2x/0	1	0,04357	0,000167
K2x/NPK	1	0,03143	0,000233
K2x/NPK	1	0,03038	0,000191
RP	1	0,03184	0,000174
RP	1	0,03256	0,001791
M+K	1	0,03555	0,0002
M+K	1	0,03583	0,000449
M+K	1	0,03459	0,000312
K1x	1	0,04841	0,00024
K1x	1	0,04616	0,000406
K1x	1	0,04469	0,000115
M1x	1	0,0409	0,000287
M1x	1	0,04071	0,000203
M1x	1	0,04049	0,000143
L1	1	0,04184	0,000161

Tab. č. 14: Obsah rtuti v lyzimetrických vodách v µg/l na ploše 2.

Varianta	Plocha	Obsah Hg v pôdách [mg/kg]	Obsah rtuti v lyz. vodách [µg/l]
P4x/NPK	2	0,05929	0,000058
P4x/NPK	2	0,06045	0,000113
P4x/NPK	2	0,06217	0,000336
P4x/0	2	0,08486	0,000051
P4x/0	2	0,08619	0,000173
P4x/0	2	0,08389	0,000257
L2	2	0,0538	0,000131
L2	2	0,05114	0,000905
L2	2	0,05202	0,000132
P3x/NPK	2	0,07984	0,000432
P3x/NPK	2	0,07536	0,000282
P3x/NPK	2	0,07492	0,000326
P3x/0	2	0,04667	0,000428
P3x/0	2	0,05037	0,000434
P3x/0	2	0,04634	0,000173
P2x/NPK	2	0,07753	0,000256
P2x/NPK	2	0,07661	0,000273
P2x/0	2	0,05909	0,000454
P2x/0	2	0,06131	0,00025
K+P/NPK	2	0,08594	0,000234
K+P/NPK	2	0,08617	0,00037
K+P/0	2	0,05396	0,000207
K+P/0	2	0,05586	0,000228
K+P/0	2	0,05413	0,000692
M+P	2	0,06805	0,000113
M+P	2	0,06943	0,001215
M+P	2	0,07127	0,000357



Graf č. 11 Závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách u v ověřovaných porostů (Plochy 1 a 2 společně).

Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,00044 - 0,0018x$,

kde x = obsah rtuti v půdě

$$r = -0,1095$$

$$(F = 0,582^{**}, p = 0,0021)$$

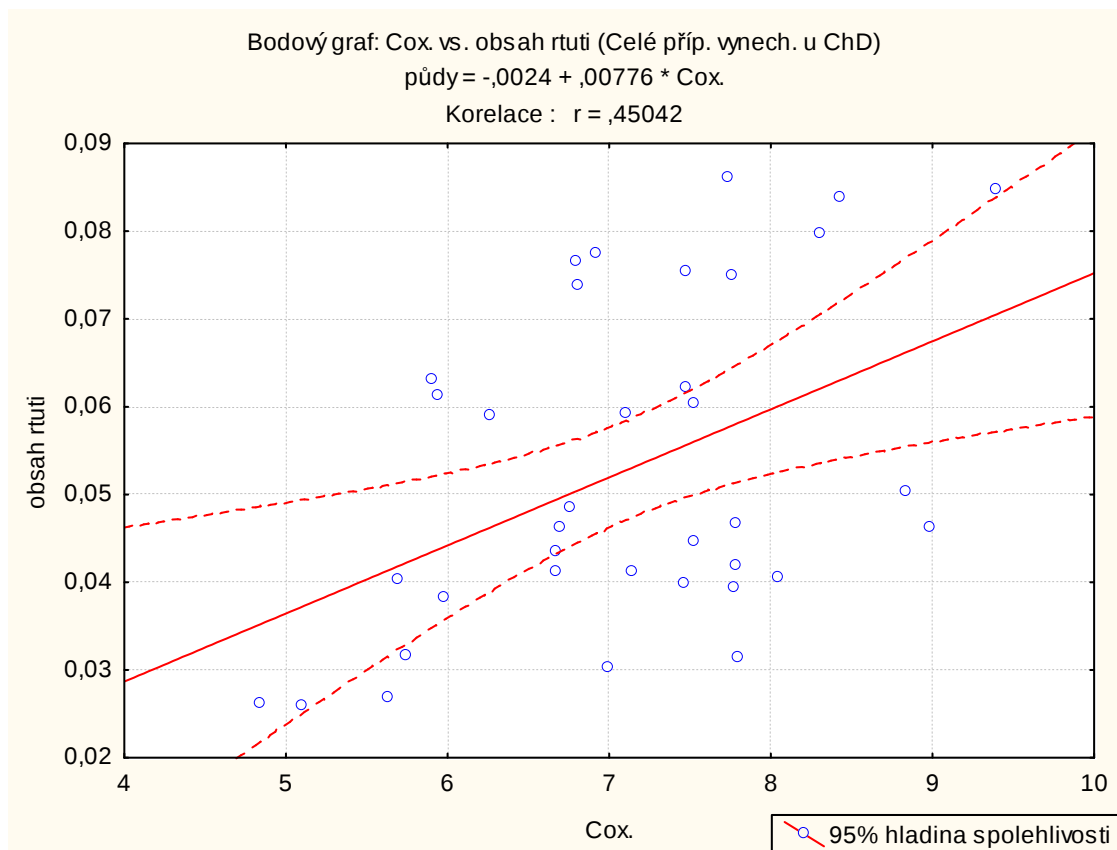
Z toho grafu vyplývá slabá záporná průkazná závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách.

4.4. Korelace obsahu celkové rtuti v půdách s obsahem C_{ox} a C_{hws} v půdách

Obsah oxidovatelného uhlíku (C_{ox}) a aktivního organického uhlíku (C_{hws}) byl stanoven v laboratoři společnosti „AGROLA“, spol. s r. o. v Jindřichově Hradci (Kobes, 2008). Rozdíl mezi těmito dvěma uhlíky tkví v tom, že aktivní organický uhlík je součástí oxidovatelného. Aktivní organický uhlík je snadno vyluhovatelná složka a získává se rozpuštěním v teplé vodě. Oxidovatelný uhlík se stanoví pomocí titrace dichromanem draselným. Výsledky obsahů jsou uvedeny v procentech. V tabulce č. 15 jsou vidět naměřené hodnoty. Hodnoty nejsou u všech variant, jelikož rozbor byl proveden pouze na variantách kosení a jeho různých variací a na variantách pasení s různými variacemi. Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{ox} na celé lokalitě vyplývá z grafu č. 12. Graf č. 13 znázorňuje korelaci na celé lokalitě mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{hws} . Korelační grafy pro jednotlivé plochy jsou uvedeny v příloze.

Tab. č. 15: Procentické zastoupení C_{ox} a C_{hws} na dané lokalitě.

Varianta	Plocha	Obsah Hg v půdách	Cox	Chws
P4x/NPK	2	0,05929	7,11	0,0674
P4x/NPK	2	0,06045	7,53	0,0909
P4x/NPK	2	0,06217	7,48	0,0878
P4x/0	2	0,08486	9,4	0,0701
P4x/0	2	0,08619	7,74	0,0828
P4x/0	2	0,08389	8,43	0,0979
P3x/NPK	2	0,07984	8,31	0,0238
P3x/NPK	2	0,07536	7,48	0,0524
P3x/NPK	2	0,07492	7,76	0,0313
P3x/0	2	0,04667	7,79	0,0684
P3x/0	2	0,05037	8,84	0,0634
P3x/0	2	0,04634	8,99	0,0817
P2x/NPK	2	0,07753	6,92	0,0468
P2x/NPK	2	0,07661	6,8	0,0508
P2x/NPK	2	0,07383	6,81	0,0596
P2x/0	2	0,05909	6,27	0,0518
P2x/0	2	0,06131	5,94	0,0551
P2x/0	2	0,06305	5,91	0,0599
K3x/0	1	0,03829	5,98	0,0409
K3x/0	1	0,03996	7,47	0,0455
K3x/0	1	0,04121	6,67	0,0424
K3x/NPK	1	0,02589	5,1	0,0316
K3x/NPK	1	0,02616	4,84	0,0263
K3x/NPK	1	0,02694	5,63	0,0315
K2x/0	1	0,04119	7,14	0,0458
K2x/0	1	0,03943	7,77	0,0418
K2x/0	1	0,04357	6,67	0,0353
K2x/NPK	1	0,03143	7,8	0,0038
K2x/NPK	1	0,03038	7	0,0038
K2x/NPK	1	0,03173	5,74	0,0269
K1x	1	0,04841	6,76	0,0356
K1x	1	0,04616	6,7	0,0409
K1x	1	0,04469	7,53	0,031
L1	1	0,04184	7,79	0,0454
L1	1	0,04048	8,04	0,0574
L1	1	0,0402	5,7	0,056



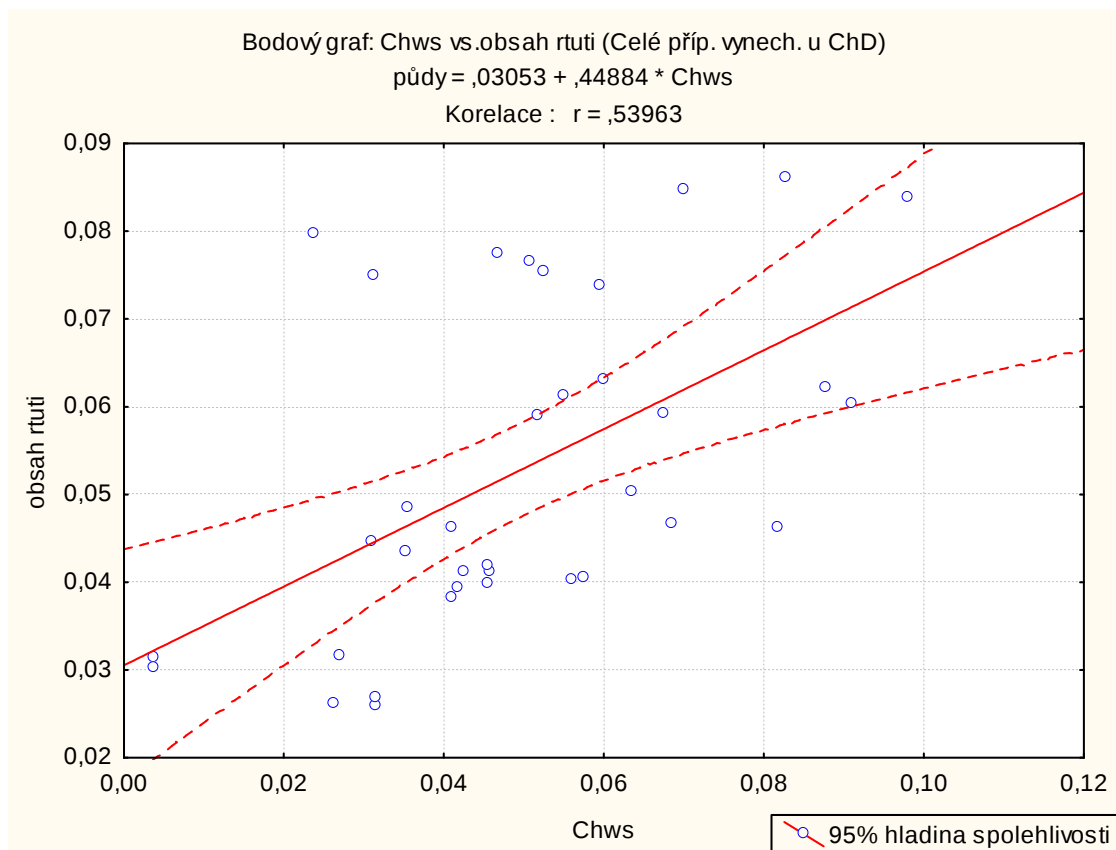
Graf č. 12 Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{ox} v půdě na celé lokalitě.

Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = -0,0024 + 0,00776C_{ox}$

$$r = 0,450$$

$$(F = 8,653^{**}, p = 0,0058)$$

Z toho vyplývá slabá kladná průkazná závislost obsahu rtuti na obsahu C_{ox} .



Graf č. 13 Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{hws} v půdě na celé lokalitě.

Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,0305 + 0,4488C_{hws}$

$$r = 0,540$$

$$(F = 13,968^{**}, p = 0,0006)$$

Z toho vyplývá středně silná kladná průkazná závislost obsahu rtuti na obsahu C_{hws} .

Z těchto grafů vyplývá, že obsah celkové rtuti v půdách je závislý na obsahu C_{ox} a obsahu C_{hws}

5. DISKUSE

Celou lokalitu Velký Chuchelec můžeme považovat za louku, protože jsou zde luční porosty pouze jinak obhospodařované. Výsledky analýzy prokázaly, že obsah celkové rtuti na ploše 1 je signifikantně menší než na ploše 2. Na ploše 1 obsahovaly nejméně celkové rtuti parcely obhospodařované disturbancí prasetem divokým a kosené dvakrát za rok s hnojením NPK hnojivy. Nejvíce celkové rtuti na ploše 1 bylo zaznamenáno na parcelách obhospodařovaných mulčováním v kombinaci s kosením a následovalo kosení jedenkrát za rok. Na ploše 2 bylo zaznamenáno nejvíce celkové rtuti na parcele obhospodařované kosením v kombinaci s pastvou a NPK hnojením. Nejméně celkové rtuti bylo nalezeno na parcelách obhospodařovaných kosením v kombinaci s pastvou bez hnojení a pastvou čtyřikrát za rok s hnojením NPK hnojivy. Nelze tedy přesně říci, že nějaký druh hospodaření má významný vliv na obsah celkové rtuti v půdách. Pouze se můžeme domnívat, že přítomnost zvířat na dané lokalitě může přispět k vyššímu obsahu celkové rtuti v půdách. Ale tuto domněnku nemůžeme potvrdit.

Z výsledků korelační analýzy vyplývá, že obsah celkové rtuti v půdách je částečně závislý na obsahu uhlíku v půdě, a to jak uhlíku oxidovatelném (C_{ox}), tak uhlíku vodorozpustném (C_{hws}). Oproti tomu bylo zjištěno, že obsah rtuti v lyzimetrických vodách je velice slabě záporně závislý na obsahu celkové rtuti v půdách.

Porovnáním dalších pokusných lokalit Břehova a Lužice jsem zjistila, že obsah celkové rtuti v půdách má tendenci klesat v pořadí: lesní půda F+H > louky > lesní půda A1 + A2 > orná půda. Domnívám se, že důvod poklesu v tomto pořadí může mít na svědomí člověk. Jelikož orná půda je nejvíce obdělávána a často se oře, je zde velká šance vytěkání rtuti do ovzduší. Oproti tomu v lese se s půdou skoro nehýbe a rtuť tady může být snáze fixována. Může to být dáno i množstvím organického materiálu v půdě. Tento pokus ukázal, že čím více je půda obdělávána, tím méně rtuti v ní nalezneme. Což potvrzuje studii pana Farella a kol. (2006), že když plochu odlesníme a začneme ji využívat k zemědělským účelům, klesne nejen obsah základních živin, ale i obsah rtuti.

6. ZÁVĚR

Cílem práce bylo sestavit literární rešerši na téma výskyt rtuti v půdě. Práce byla rozšířena o experimentální část. Stanovení celkové rtuti z půd bylo prováděno na atomovém absorpčním spektrometru AMA 254.

Bylo zjištěno, že na pokusné lokalitě u Velkého Chuchelce bylo obsaženo nejméně celkové rtuti na ploše 1, parcele obhospodařované kosením třikrát za rok a hnojené NPK hnojivy, průměrný obsah činil $0,0265 \mu\text{g/g}$. Naopak nejvyšší hodnota v této lokalitě byla na parcele obhospodařované mulčováním v kombinaci s kosením také na ploše 1, průměrná hodnota byla $0,1171 \mu\text{g/g}$.

Pomocí studentova T-TESTu byla porovnána plocha 1 a plocha 2. Z hodnot testu vyplývá, že mezi oběma plochami je velmi významný rozdíl v obsahu celkové rtuti v půdě. Na ploše 2 (převážně pastevní plocha) dochází k vyšší kumulaci rtuti v půdě, vzhledem k vyšším obsahům půdní organické hmoty (C_{ox}) a vzhledem k nižším výnosům a nižšímu odnosu rtuti biomasou.

Byl porovnán také obsah celkové rtuti v půdách s obsahem rtuti v lyzimetrických vodách a tato korelace v rámci celé lokality se ukázala jako velmi slabá. Po rozdělení lokality na dvě plochy se korelace s těmito plochami ukázaly jako neprůkazné. Z čehož lze usuzovat, že obsah rtuti v půdách nemá vliv na obsah celkové rtuti v lyzimetrických vodách. Také byla provedena korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdách a obsahem oxidovatelného uhlíku a organického uhlíku v půdách v téže lokalitě. Korelace celkové rtuti v půdách a oxidovatelným uhlíkem na celé lokalitě vyšla slabě průkazná. Po rozdělení lokality na dvě plochy vyšla korelace středně silně průkazná na ploše 1, ale na ploše 2 vyšla korelace neprůkazná. Korelace mezi obsahem celkové rtuti a obsahem organického uhlíku vyšla pro celou lokalitu jako středně silná průkazná. Po rozdělení lokality do dvou ploch vyšla korelace středně silná průkazná u plochy 1, ale u plochy 2 vyšla korelace středně slabá a neprůkazná. Z těchto výsledků se domnívám, že na ploše 1 je obsah celkové rtuti v půdě více ovlivněn obsahem C_{ox} a C_{hws} než na ploše 2, kde korelace s oběma druhy uhlíku vyšly neprůkazné.

Dalším pokusem na ostatních pokusných lokalitách (Břehov a Lužice) byla prokázána klesající tendence u druhu lokality. Rozdíly obsahu rtuti v půdě mezi lesní půdou, loukou a ornou půdou byly viditelné. Klesající trend byl v pořadí: lesní půda

F+H > louky > lesní půda A1 + A2 > orná půda, s následujícími průměrnými hodnotami v uvedeném pořadí: 0,1896 $\mu\text{g/g}$ > 0,0924 $\mu\text{g/g}$ > 0,0517 $\mu\text{g/g}$ > 0,0401 $\mu\text{g/g}$.

7. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY:

- Cibulka J. a kol. (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Praha, Československá akademie věd, str. 23 - 83
- Ericksen J.A., Gustin M.S., Xin M. et al. (2006): Air-soil exchange of mercury from background soils in the United States, SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, 366 (2-3): 851-863
- Farella N., Davidson R., Lucotte M., Daigle S. (2006): Nutrient and mercury variations in soils from family farms of the Tapajós region (Brazilian Amazon): Recommendations for better farming. AGRICULTURE ECOSYSTEMS & ENVIRONMENT 120 (2007): 449-462
- Gabriel M.C., Williamson D.G. (2004): Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH 26 (4): 421-434
- Houserová P., Janák K., Kubáň P., Pavlíčková J., Kubáň V., (2006): Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení, CHEMICKÉ LISTY 100: 862-876
- Klikorka J., Hájek B., Votínský J. (1983): Obecná a anorganická chemie. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, str. 613 – 615
- Kobes M., 2008: Dosud nepublikovaná data
- Koplík R., Kašparová L., Wranová K. (2007): Stanovení methylrtuti a anorganické rtuti metodou HPLC/ICP-MS. SEMINÁŘE O METODICE STANOVENÍ A VÝZNAMU STOPOVÝCH PRVKŮ V BIOLOGICKÉM MATERIÁLU A V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ; Medlov; str. 41-46
- Kot F. S., Rapoport V. L., Kharitonova G. V. (2007): Immobilization of soil mercury by colloidal sulphur in the laboratory experiment. CENTRAL EUROPEAN JOURNAL OF CHEMISTRY 5(3): 846-857

- Ledvina R., Horáček J., Šindelářová M. (2000): Geologie a půdoznalství. České Budějovice, Jihočeská univerzita, str. 55 - 57
- Margetínová J., Houserová P., Kubáň V. (2007): Využití 2-sulfanylfenolu pro prekoncentraci i stanovení chemických forem (specií) rtuti v sedimentech a ve vodách. SEMINÁŘE O METODICE STANOVENÍ A VÝZNAMU STOPOVÝCH PRVKŮ V BIOLOGICKÉM MATERIÁLU A V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ; Medlov; str. 37 - 40
- Merian E., et al. (1991): Metals and Their Compounds in the Environment., VCH Weinheim, 1438 s.
- Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. (2001): Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation; ENGINEERING GEOLOGY; Vol. 60, Iss. 1 – 4; str. 193 – 207
- Steinnes E., Friedland A.J. (2006): Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. ENVIRONMENTAL REVIEWS 14 (3): 169-186
- Toužín J. (2001): Stručný přehled chemie prvků. Brno, Masarykova univerzita v Brně, str. 212 – 217

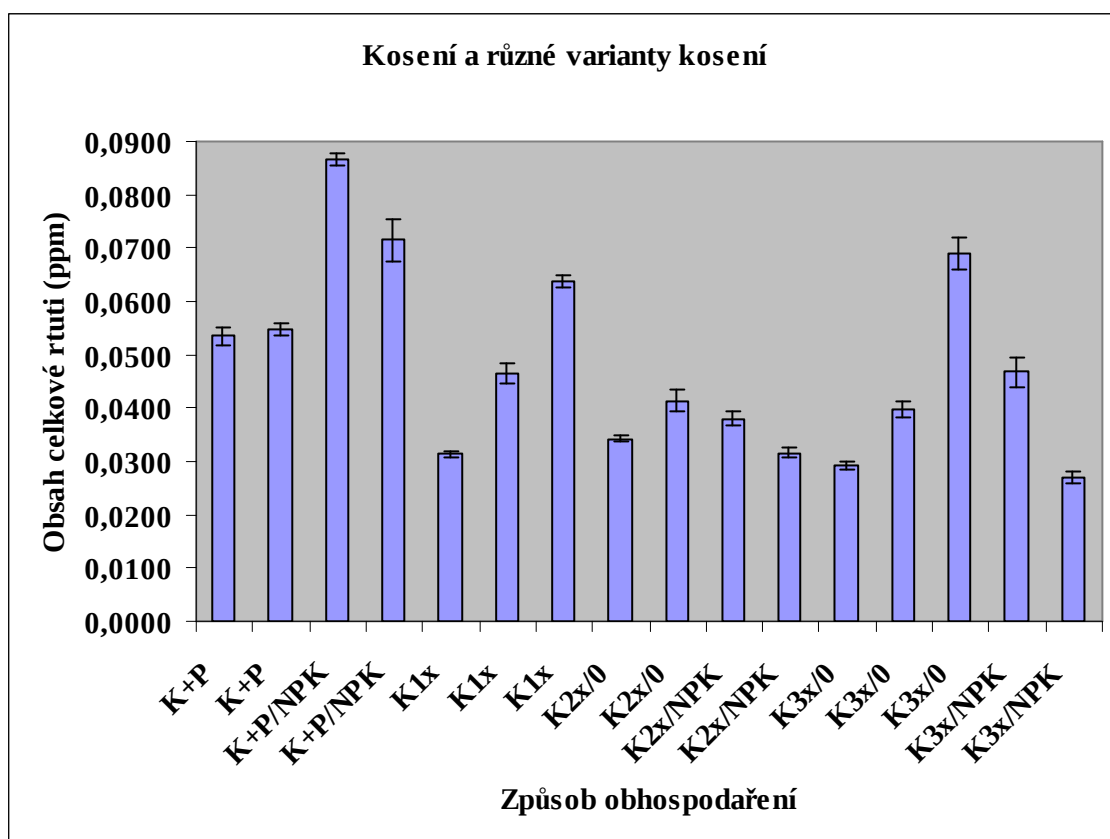
8. PŘÍLOHY

8.1. Seznam příloh

Tab. č. 16: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných kosením a různými variacemi kosení.....	55
Tab. č. 17: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných disturbancí prasetem divokým.....	56
Tab. č. 18: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných mulčováním v kombinaci s pastvou a kosením.....	57
Tab. č. 19: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných pastvou a různými variacemi pastvy.....	58
Graf č. 14: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných kosením a různými variacemi kosení. Probíhá na obou plochách.....	55
Graf č. 15: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných disturbancí prasetem divokým.....	56
Graf č. 16: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných mulčováním v kombinaci s pastvou a kosením.....	57
Graf č. 17: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných pastvou a různými variacemi pastvy.....	58
Graf č. 18: Závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách na ploše 1.....	59
Graf č. 19: Závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách na ploše 2.....	60
Graf č. 20: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{ox} na ploše 1.....	61
Graf č. 21: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{hws} na ploše 1.....	62
Graf č. 22: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{ox} na ploše 2.....	63
Graf č. 23: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{hws} na ploše 2.....	64

Tab. č. 16: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných kosením a různými variacemi kosení.

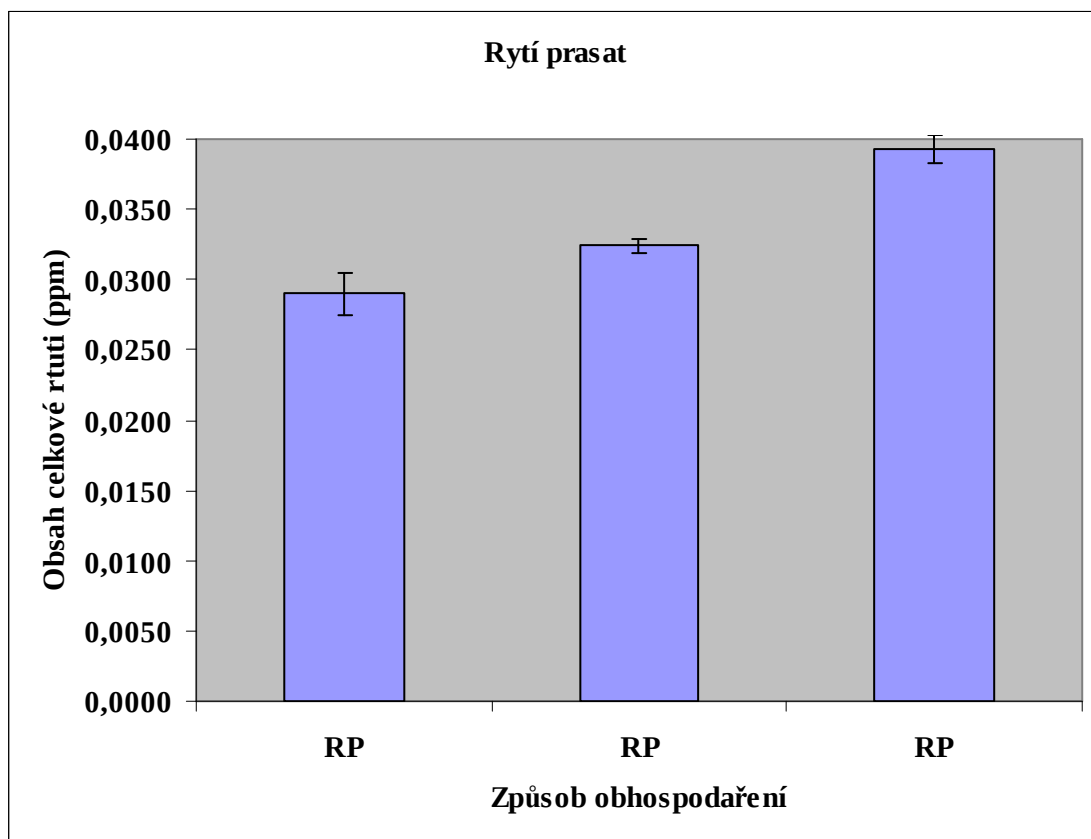
Varianta	část	Mean	Sd	Rsd
K+P	2	0,05345	0,00156	2,93
K+P	2	0,05465	0,00105	1,93
K+P/NPK	2	0,08667	0,00106	1,23
K+P/NPK	2	0,07152	0,00394	5,50
K1x	1	0,03132	0,00049	1,55
K1x	1	0,04642	0,00188	4,05
K1x	1	0,06377	0,00097	1,52
K2x/0	1	0,03421	0,00060	1,75
K2x/0	1	0,04140	0,00208	5,02
K2x/NPK	1	0,03794	0,00131	3,46
K2x/NPK	1	0,03156	0,00095	3,03
K3x/0	1	0,02912	0,00072	2,49
K3x/0	1	0,03982	0,00147	3,68
K3x/0	1	0,06904	0,00292	4,24
K3x/NPK	1	0,04675	0,00283	6,06
K3x/NPK	1	0,02684	0,00112	4,18



Graf č. 14: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných kosením a různými variacemi kosení. Probíhá na obou plochách.

Tab. č. 17: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných disturbancí prasetem divokým.

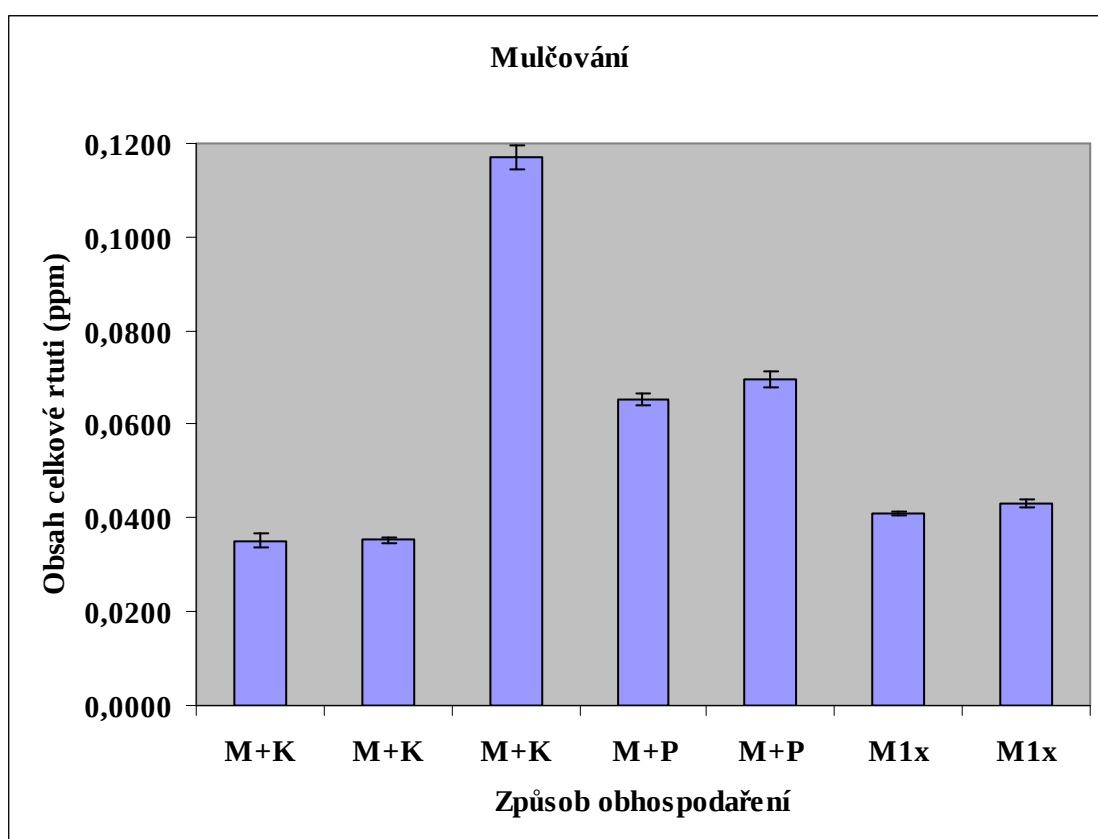
Varianta	Plocha	Mean	Sd	Rsd
RP	1	0,02898	0,00149	5,13
RP	1	0,03241	0,00051	1,58
RP	1	0,03927	0,00097	2,47



Graf č. 15 Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných diturbancí prasetem divokým.

Tab. č. 18: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných mulčováním v kombinaci s pastvou a kosením.

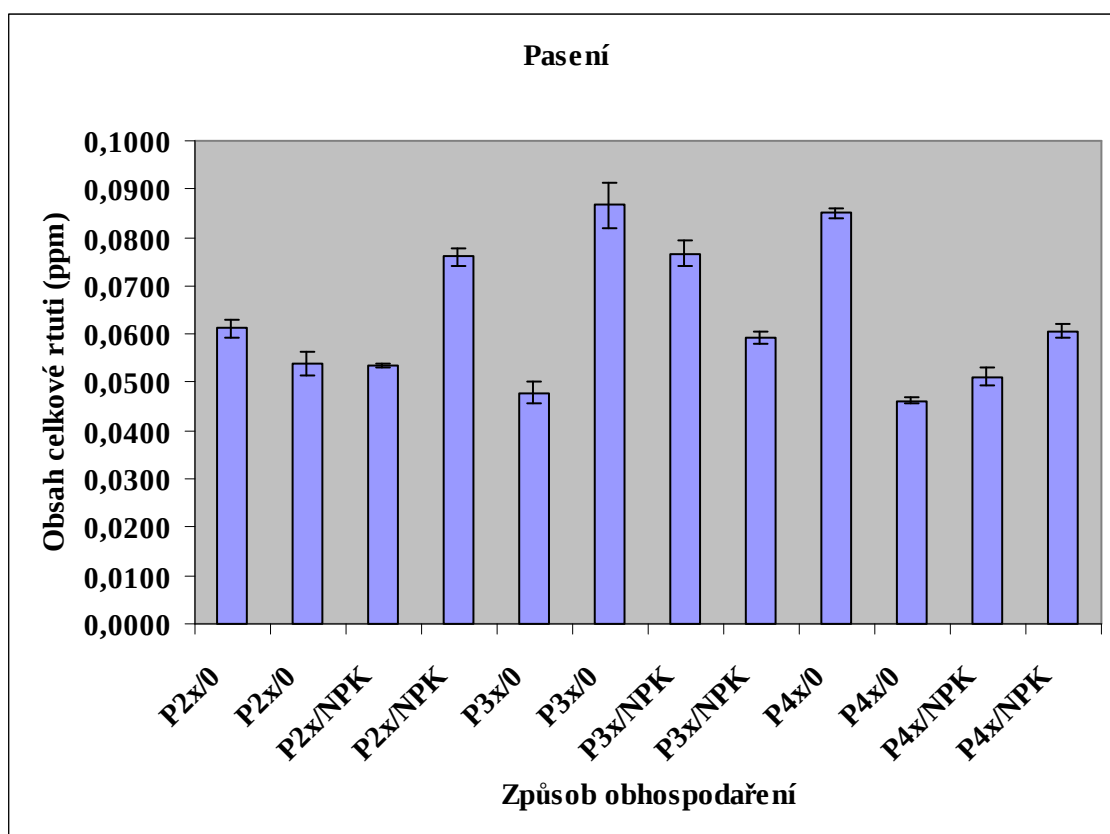
Varianta	Plocha	Mean	Sd	Rsd
M+K	1	0,03519	0,00156	4,45
M+K	1	0,03532	0,00065	1,84
M+K	1	0,11706	0,00261	2,23
M+P	2	0,06537	0,00144	2,20
M+P	2	0,06958	0,00161	2,32
M1x	1	0,04087	0,00038	0,93
M1x	1	0,04311	0,00095	2,21



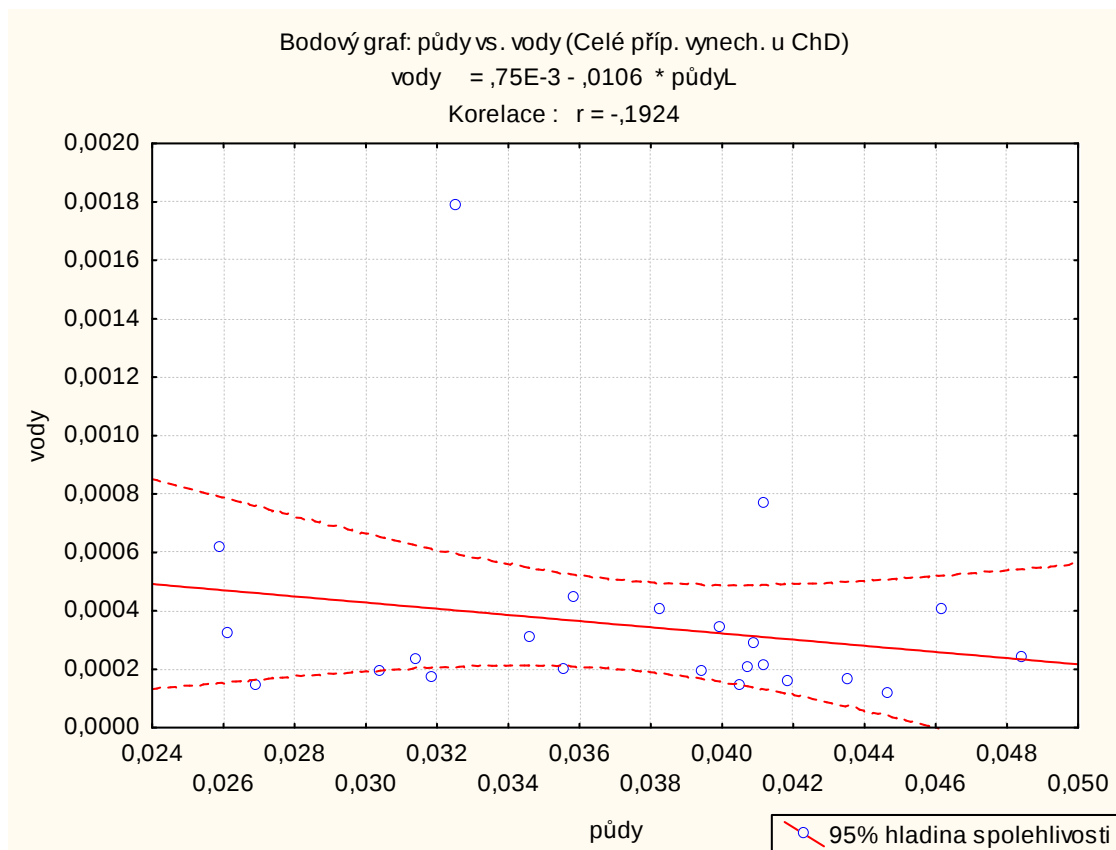
Graf č. 16: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných mulčováním v kombinaci s pastvou a kosením.

Tab. č. 19: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných pastvou a různými variacemi pastvy.

Varianta	Plocha	Mean	Sd	Rsd
P2x/0	2	0,06115	0,00198	3,24
P2x/0	2	0,05393	0,00265	4,92
P2x/NPK	2	0,05345	0,00056	1,05
P2x/NPK	2	0,07599	0,00192	2,53
P3x/0	2	0,04779	0,00224	4,68
P3x/0	2	0,08665	0,00485	5,59
P3x/NPK	2	0,07671	0,00272	3,55
P3x/NPK	2	0,05923	0,00128	2,16
P4x/0	2	0,08498	0,00115	1,35
P4x/0	2	0,04626	0,00073	1,57
P4x/NPK	2	0,05104	0,00186	3,64
P4x/NPK	2	0,06064	0,00145	2,38



Graf č. 17: Obsah celkové rtuti na parcelách obhospodařovaných pastvou a různými variacemi pastvy.



Graf č. 18: Závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách na ploše 1.

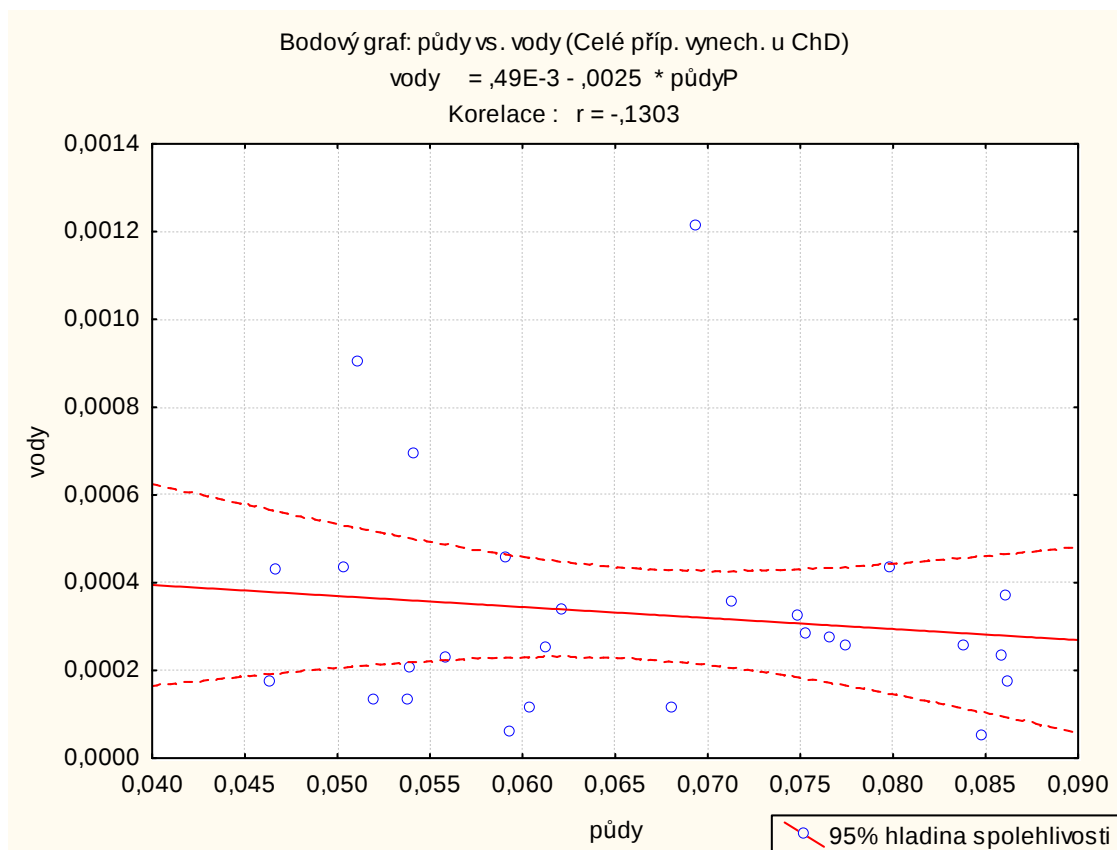
Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,00075 - 0,0106x$,

kde x = obsah rtuti v půdě

$$r = -0,1924$$

$$(F = 0,8073, p = 0,3791)$$

Z toho vyplývá slabá záporná neprůkazná závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách.



Graf č. 19: Závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách na ploše 2.

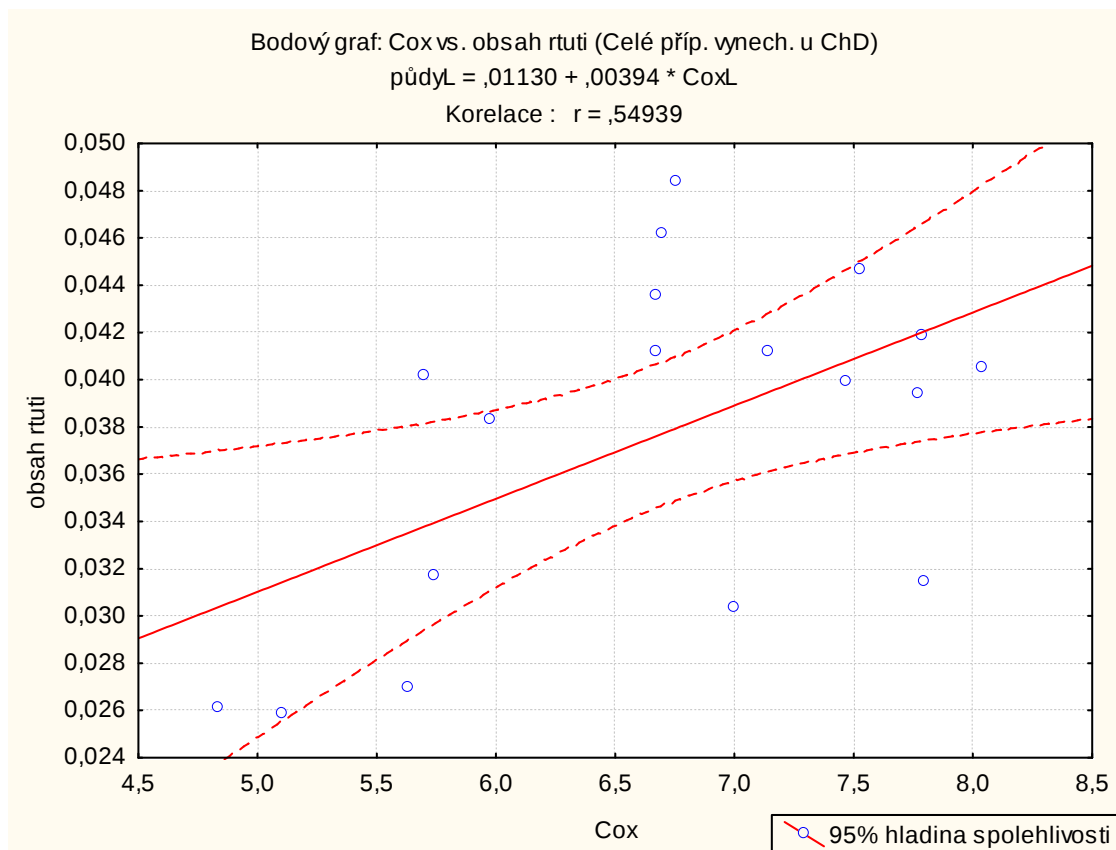
Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,00049 - 0,0025x$,

kde x = obsah rtuti v půdě

$$r = -0,1303$$

$$(F = 0,432, p = 0,0661)$$

Z toho vyplývá slabá záporná neprůkazná závislost obsahu rtuti v lyzimetrických vodách na obsahu rtuti v půdách.



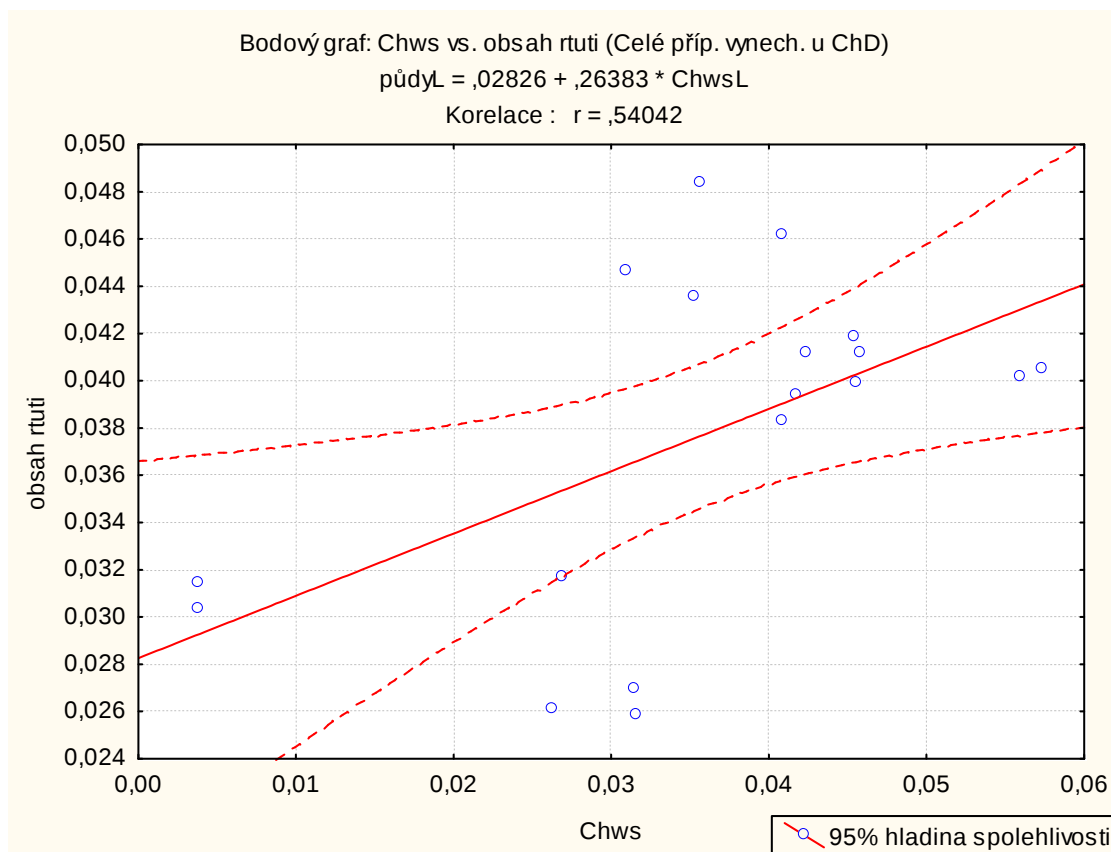
Graf č. 20: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{ox} na ploše 1.

Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,0113 + 0,00394C_{ox}$

$$r = 0,5494$$

$$(F = 6,917^*, p = 0,0182)$$

Z toho vyplývá středně silná průkazná kladná závislost obsahu rtuti na obsahu C_{ox} .



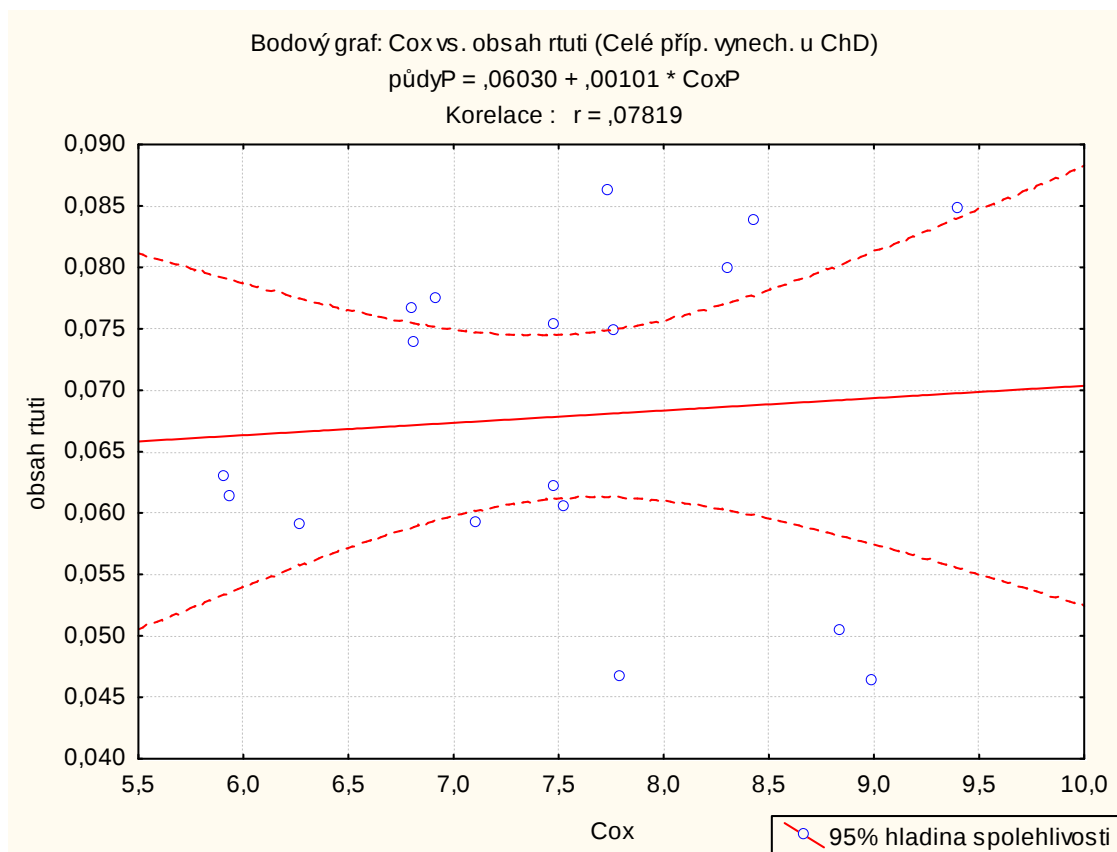
Graf č. 21: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{hws} na ploše 1.

Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,0283 + 0,2638C_{\text{hws}}$

$$r = 0,540$$

$$(F = 6,601^*, p = 0,0206)$$

Z toho vyplývá středně silná kladná průkazná závislost obsahu rtuti na obsahu C_{hws} .



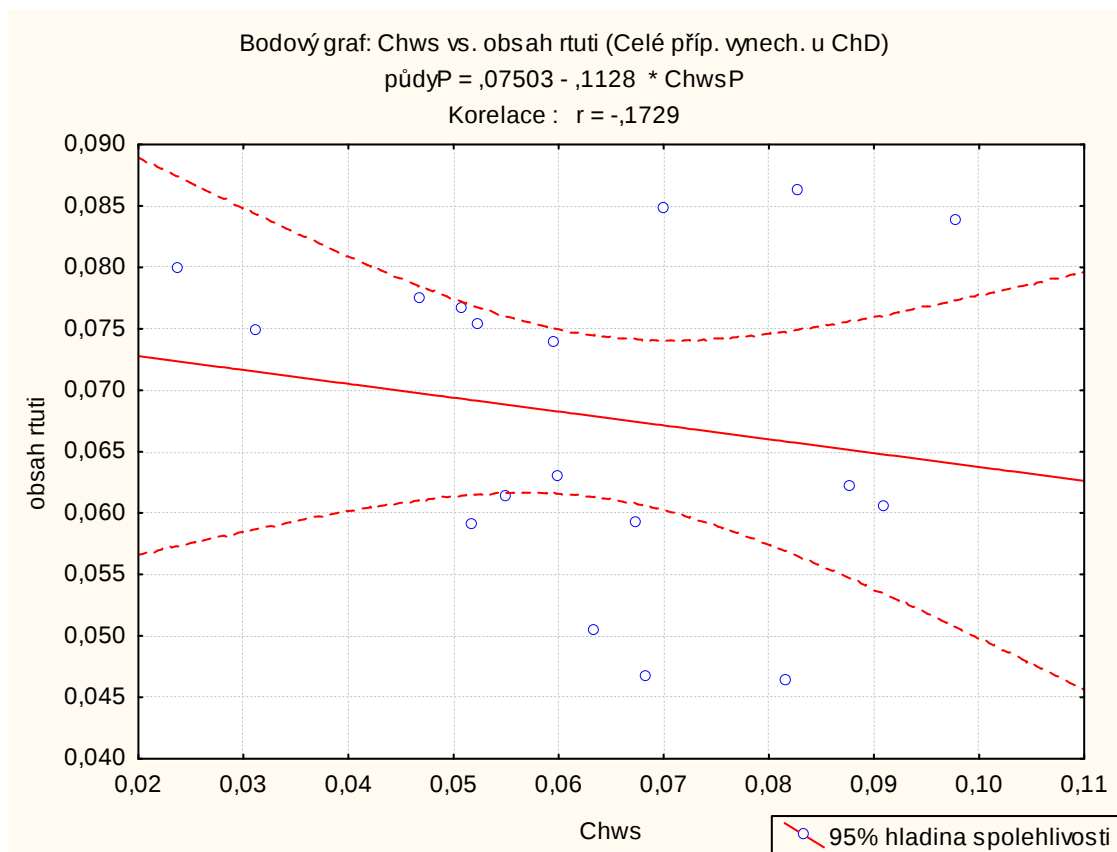
Graf č. 22: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{ox} na ploše 2.

Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,0603 + 0,00101C_{\text{ox}}$

$$r = 0,0782$$

$$(F = 0,0984, p = 0,7578)$$

Z toho vyplývá slabá neprůkazná kladná závislost obsahu rtuti na obsahu C_{ox} .



Graf č. 23: Korelace mezi obsahem celkové rtuti v půdě a obsahem C_{hws} na ploše 2.

Regresní rovnice (jednoduchá lineární regrese): $y' = 0,0750 - 0,1128C_{\text{hws}}$

$$r = -0,1729$$

$$(F = 0,4933, p = 0,4926)$$

Z toho vyplývá středně slabá záporná neprůkazná závislost obsahu rtuti na obsahu C_{hws} .