

STUDIUM KONTAMINACE ZDROJŮ PITNÉ VODY SELENEM V OBCI SUCHOMASTY (CHKO ČESKÝ KRAS)

STANISLAVA KREJČOVÁ^a, BARBORA
DOUŠOVÁ^a a RENATA KADLECOVÁ^b

^a Ústav chemie pevných látek, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1

stanislava.krejцова@vscht.cz, barbora.dousova@vscht.cz

Klíčová slova: selen, kontaminace, Suchomasty

Úvod

Selen je prvek vyskytující se ve všech složkách životního prostředí. V přírodních vodách se nachází jen ve velmi nízkých koncentracích, zpravidla pod 10 mg l^{-1} , v podzemních vodách pod hranicí 1 mg l^{-1} (cit.¹). V zemské kůře je průměrná koncentrace selenu $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, jeho obsah v jednotlivých horninách závisí na typu horniny, obecně je koncentrace vyšší v břidlicích, než v pískovcích a vápencích. V půdách bývá jeho koncentrace typicky v rozmezí $0,01\text{--}2 \text{ mg kg}^{-1}$, lze však najít jak půdy s extrémně vysokým obsahem selenu, např. půdy vzniklé z černých břidlic nebo bohaté na humus ($> 1200 \text{ mg kg}^{-1}$), tak půdy s nízkým obsahem selenu, např. půdy vzniklé zvětřováním pískovců a vápenců². Selen se rovněž vyskytuje v tkáních některých rostlin rostoucích na půdách se zvýšeným obsahem selenu, především brukvovitých, které jsou schopné se ve svých tkáních akumulovat^{2,3}. Mezi přirozené zdroje selenu patří hlavně sulfidické minerály, uhlí, vulkanická činnost, vypařování z půd a sedimentů a bioevaporace na selen bohatých mikroorganismů^{2,4}. Významný antropogenní zdroj selenu je dobývání, zpracovávání a spalování fosilních paliv (uhlí, ropa a vedlejší produkty). Ve vyšších koncentracích se selen nachází v minerální složce polétavého a usazeného elektrárenského popílku⁵. Do prostředí se dostává i při výrobě kovů, barev, skla a keramiky. Nezanedbatelným antropogenním zdrojem selenu jsou skládky, a to především skládky elektronických zařízení (fotokopírky, expozimetry atd.)⁶. V zemědělských oblastech jsou často zdrojem selenu fosforečná hnojiva obsahující selen jako příměs^{7,8}. V menších množstvích je tento prvek přítomen v cigaretovém papíru, tabáku a různých kosmetických přípravcích⁹. Pro lidský organismus je selen prvek esenciální, v nízkých koncentracích působí jako antioxidant a hraje i určitou roli v prevenci proti nádorovým onemocněním. Ve vyšších koncentracích působí toxicky, usazuje se v játrech, ledvinách a slezině a může způsobovat závažné zdravotní problémy⁶.

V pitné vodě z nově vybudovaného obecního vodovo-

du v obci Suchomasty byly od roku 2007 zaznamenány vyšší koncentrace selenu, než jaká je nejvyšší mezní hodnota pro pitnou vodu daná vyhláškou Ministerstva Zdravotnictví č. 252/2004 Sb., a to $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (cit.¹⁰). Je pravděpodobné, že kontaminace pitné vody selenem má antropogenní původ.

Obec Suchomasty leží ve Středočeském kraji, v západní části Chráněné krajinné oblasti Český kras (dále jen CHKO Český kras). Zdrojem vody nového vodovodu je 25,4 m hluboká trubní studna vyhloubená v roce 1987 ve vápnatých břidlicích, která se nachází asi 1,5 km západně od obce. Severozápadně od tohoto vodního zdroje se v minulosti nacházela nepovolená skládka tuhého komunálního odpadu, která byla v roce 2005 zrušena, částečně odtěžena, dno lomu bylo zarovnáno a zavezeno¹¹. Tato skládka, nedaleká louka rekultivovaná v minulosti elektrárenským popílkem a pole v okolí vodního zdroje oseté brukvovitými rostlinami jako tzv. zeleným hnojivem, byly vytipovány jako možné zdroje kontaminace vodního zdroje selenem.

Cílem této práce je zmapování obsahu selenu a objasnění jeho původu v okolí trubní studny coby nového zdroje pitné vody obce Suchomasty.

Materiál a metody

Z vytipovaných lokalit v okolí vodního zdroje bylo odebráno 19 vzorků půdy, 1 vzorek dnového sedimentu rybníka, 3 vzorky hornin, 3 vzorky brukvovitých rostlin – tzv. „zeleného hnojiva“ a 1 vzorek vody z vrtu ještě před úpravou. Půdní vzorky byly odebrány ze sond o hloubce 150–250 cm vždy po cca 50 cm. Rybníční sediment byl odebrán ze dna vypuštěného rybníka z hloubky 0–50 cm. Odebrané vzorky půd a rybníčního sedimentu byly vysušeny při laboratorní teplotě a roztříděny do čtyř frakcí o velikosti částic 0–0,355 mm, 0,355–1,25 mm a 1,25–2 mm a větší než 2 mm. Frakce o velikosti zrn vyšší než 2 mm nebyla dále zpracovávána. Vysušené vzorky hornin byly rozemlety a zpracována byla frakce o velikosti částic 0–0,355 mm. Odebrané rostliny byly vysušeny při laboratorní teplotě, rozemlety a dále byla zpracovávána frakce 0–0,355 mm. Voda byla zfiltrována přes celulosový filtr o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$ a obsah selenu byl stanoven jak ve filtrátu, tak ve filtračním zbytku.

Půdní pH, pro zjištění okamžité a rezervní acidity, bylo stanoveno podle normy ČSN ISO 10390 (cit.¹²). Vzorek půdy byl přelit destilovanou vodou resp. KCl v poměru 1 : 5, třepán 24 hodin, zfiltrován a následně bylo změřeno pH filtrátu.

Pevné vzorky hornin, půd, dnového sedimentu a rostlin byly mineralizovány v mikrovlnném mineralizačním zařízení. Navážky vzorků, použité chemikálie (HNO_3 , H_2O_2 a HF) a program mineralizace byly voleny podle daného typu vzorku a metody doporučené výrobcem.

Byly provedeny vyluhovací testy pevných vzorků se zvýšenými koncentracemi Se. Vzorky byly přelity destilovanou vodou o pH 5, 7 a 11 (úprava pH pomocí HCl

a NaOH) v poměru s : l = 1 : 25 a třepány 24 hodin. Následně byl ve filtrátu změřen obsah selenu.

Celkový obsah selenu v mineralizovaných vzorcích a ve výluzích byl měřen na atomovém absorpční spektrometru Spectr AA880 pro plamenovou techniku atomizace firmy Varian, pro hydridovou techniku atomovým absorpčním spektrometrem Spectr AA300 s hydridovou jednotkou VGA-77 firmy Varian. RTG fluorescenční analýza byla provedena na Spektrometru ARL 9400.

Výsledky a diskuse

Horniny

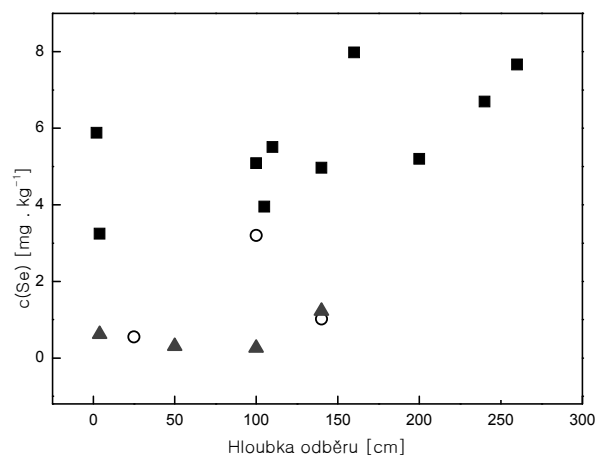
Obsah selenu v analyzovaných horninách – bioklastickém vápenci, vápnitém jílovcí a diabasu byl vyšší než jsou průměrné koncentrace tohoto prvku v podobných typech hornin (0,05–0,17 mg kg⁻¹)⁴. Výsledky jsou shrnuty v tab. I.

Půdy a sediment

Koncentrace selenu ve sledovaných půdách a dnovém sedimentu se pohybují od 0,02 mg kg⁻¹ (nejhrubší frakce půdy z louky ležící ladem) po 9,83 mg kg⁻¹ (nejjemnější frakce sedimentu z rybníka). Pouze na louce ležící ladem byla koncentrace selenu nižší než jsou průměrné koncentrace selenu v půdách ve světě, a to 0,23 mg kg⁻¹, v ostatních lokalitách byly naměřeny koncentrace vyšší^{4,6}. Důvodem vyššího obsahu selenu na skládce může být paradoxně právě proběhlá rekultivace, při které zřejmě došlo k provzdušnění svrchních vrstev a selen adsorbovaný

v půdě jako Se(IV) se tak mohl oxidovat na mobilnější formu Se(VI). Tyto rozpustné formy selenu pak infiltrují do podzemních a povrchových vod¹³. Vysoký je i obsah selenu v rybníčním sedimentu. Dnové sedimenty jsou obecně dobrými akumulátory toxického znečištění životního prostředí zejména díky jemnozrnnému charakteru pevné fáze¹⁴.

Z obr. 1, na kterém je vynesena závislost obsahu selenu v půdě na hloubce odběru, je vidět možné antropogenní působení na obsah selenu na skládce. Ve větších hloubkách je koncentrace selenu vyšší než na povrchu. Půda u povrchu skládky je více provzdušněná a v tomto prostředí dominuje mobilnější forma selenu Se(VI)^{4,13}. Rozpouš-



Obr. 1. Koncentrace selenu v závislosti na hloubce odběru; ■ skládka, ○ okolí vrtu, ▲ pole

Tabulka I

Koncentrace selenu ve vzorcích

Vzorek	$c\text{ Se [mg kg}^{-1}\text{]}$	$c\text{ Se [}\mu\text{g l}^{-1}\text{]}$	průměrná světová $c(\text{Se})\text{ [mg kg}^{-1}\text{]}^4$
Bioklastický vápenec	4,61		< 0,05
Vápnitý jílovec	2,90		0,1 - 1500 ^a
Diabas	0,30		0,05
Půda ze skládky	5,60		0,40
Půda z okolí vrtu	1,29		
Půda z pole	0,56		
Půda z louky	0,23		
Rybníční sediment	9,83		0,70
Mladé rostliny	6,10		0,005 - 5500 ^b
Loňské rostliny	1,92		
Filtrovaná voda		0	
Zfiltrovaná pevná fáze	20		
Voda celkově		0,04	< 1 ^c

^a Koncentrace v jílovitých horninách bohatých na organický uhlík, ^b závislost na obsahu Se v půdě, na které rostou, ^c [μg l⁻¹]

tění stabilnější formy Se(IV) a následná infiltrace do podzemních a povrchových vod může být důvodem zvýšených koncentrací selenu ve zdroji pitné vody. Závislost obsahu selenu na hloubce odběru se u ostatních sledovaných lokalit neprokázala.

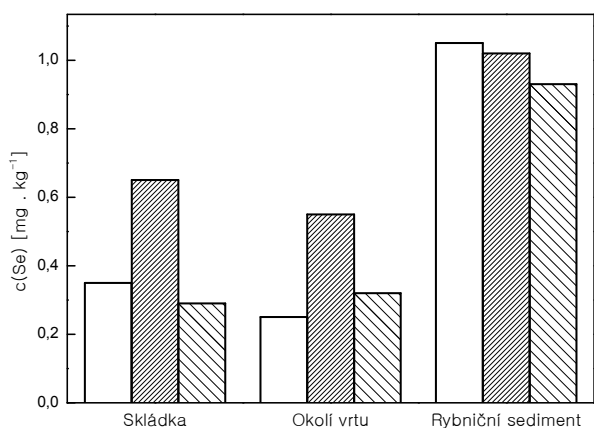
Dále byla zjištěna korelace mezi velikostí částic půd z jednotlivých lokalit a koncentrací selenu v nich, která potvrzuje adsorpční mechanismus zachytu specií Se k povrchu pevné fáze¹⁵. Vyšší obsahy selenu byly naměřeny v jemnější frakci analyzovaných vzorků, nejvyšší pak v rybníčním sedimentu, kde je největší podíl nejjemnější frakce a tudíž největší specifický povrch částic. Lze předpokládat, že nejvíce zastoupenou formou bude Se(IV).

Stabilita selenu v půdních výluzích vzhledem k pH prostředí je vidět z obr. 2. Z půdy ze skládky a z okolí vrtu studny i ze sedimentu z rybníka se nejvíce selenu vyluhovalo při pH 7. Lze tedy říct, že selen je nejmobilnější v neutrálním prostředí, což souvisí s povrchovým nábojem půd a sedimentu. V rybníčním sedimentu není závislost mezi mobilitou selenu a pH prostředí významná.

Průměrně se ze všech vzorků vyluhovalo 13 % celkově obsaženého selenu. V neutrálním prostředí se nejvyšší podíl selenu vyluhoval z půdy u studny, nejnižší z rybníčního sedimentu. Z něj se uvolnilo jen přibližně 7 % celkového obsahu selenu. Stabilita Se vázaného v pevném podílu souvisí se způsobem povrchové vazby, stabilnější formy Se předpokládají vazbu vnitřním povrchovým komplexem a souvisí s obsahem Fe, popř. obsahem organického uhlíku. Zatímco v obou vzorcích půd je zřetelná závislost obsahu vyluhovaného selenu na pH, ve vzorku rybníčního sedimentu podobná závislost není¹³.

Voda z vrtu před úpravou

Obsah selenu ve vodě z vrtu odebrané ještě před úpravou byl analyzován zvlášť v kapalném i v pevném podílu vzorku. Zatímco ve zfiltrované vodě o pH 6,5 nebyl obsah



Obr. 2. Obsah Se ve vodných výluzích půd; □ pH 5, ▨ pH 7, ▩ pH 11

selenu detegován, ve filtračním koláči byl jeho obsah 20 mg kg⁻¹. Z toho lze usuzovat, že převážný podíl selenu v podzemní vodě je vázán na pevnou fázi jako Se(IV)¹³. Byla dopočtena i koncentrace selenu v původní vodě, ještě před filtrací. Výsledky jsou shrnuty v tab. I.

Rostlinné vzorky

Byl potvrzen zvýšený obsah selenu v odebraných rostlinných vzorcích. Koncentrace se pohybovaly v rozmezí 1,92–6,10 mg kg⁻¹ (tab. I). Brukvovité rostliny mohou, rostou-li na půdách s vysokým obsahem selenu, do svých tkání sorbovat desítky, v extrémních případech stovky miligramů tohoto prvku na kilogram rostlinné hmoty¹⁶. Můžeme říct, že sledované rostliny rostly na půdách obsahujících selen. Koncentrace selenu v těchto půdách jsou zvýšené, ne však extrémní. Mladé rostliny obsahovaly vyšší obsah selenu než suché stvolý ložských rostlin, zejména proto, že rostliny akumulují selen především v listech, semenech a ve vegetačním vrcholu.

Shrnutí a závěr

Byly stanoveny koncentrace selenu ve vzorcích hornin, půd, sedimentů a rostlin z vytipované lokality. Stanovením se prokázalo, že se ve všech složkách prostředí vyskytují zvýšené koncentrace selenu oproti průměrným koncentracím Se ve světě.

Možnými zdroji kontaminace pitné vody selenem byly uvažovány podložní horniny, především pak bioklastický vápenec, rekultivovaná nepovolená skládka a dnový sediment rybníka, který však evidentně není zdrojem primárním a akumuluje selen uvolněný z blízké skládky.

Bylo prokázáno, že vyšší obsahy selenu souvisí s jemnějšími frakcemi půd a sedimentu ze sledovaných lokalit. To dokládá i nejvyšší obsah selenu v rybníčním sedimentu, který obsahuje nejvyšší podíl nejjemnější frakce, na kterou se selen dobře adsorbuje. Dále byla zjištěna závislost mobility selenu na pH prostředí a v lokalitě skládky rovněž závislost mezi obsahem selenu a hloubkou odběru vzorku.

Nejpravděpodobnějším zdrojem znečištění pitné vody selenem je bývalá skládka. Zvýšená mobilita selenu v půdě ze skládky v neutrálním prostředí, které bylo v této lokalitě prokázáno, má za následek uvolňování selenu a jeho pronikání do okolního prostředí. Vyšší mobilita může být způsobena změnami geofyzikálních podmínek v této lokalitě. Změny těchto podmínek mohly nastat jak v důsledku přirozených procesů, jako je např. kolísání podzemní vody, tak v důsledku antropogenních vlivů, např. provzdušněním půdy při rekultivaci skládky. Tomu nasvědčují vyšší koncentrace selenu ve větších hloubkách a nižší na povrchu skládky.

Porovnáním koncentrací selenu ve sledované lokalitě s koncentracemi v různých typech hornin a půd ve světě je zřejmé, že na sledovaném území je obsah selenu zvýšený. Kontaminace je s největší pravděpodobností antropogenní

ho původu. Dochází zde k postupnému uvolňování selenu z bývalé skládky a jeho následné infiltraci se do podzemních vod. Dnový sediment z rybníka, který akumuluje vysoké obsahy Se, je dalším jasným indikátorem antropogenního znečištění.

Uvedená situace je výzvou pro pravidelný monitoring obsahu selenu v dané lokalitě. Je zřejmé, že skládka komunálního odpadu představuje nestabilní zdroj kontaminace prostředí a vyžaduje neustálou kontrolu, zvláště v případě ohrožení kvality pitné vody.

Autorky děkují Grantové agentuře ČR (GACR P210/10/0938) za finanční podporu. Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.21/2012).

LITERATURA

1. Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT Praha, Praha 2009.
2. Plant J. A., Kinniburgh D. G., Smedley P. L., Fordyce F. M., Klinck B. A.: *Treatise on Geochemistry, Environmental Geochemistry*, Sv. 9, (Lollar B. S, ed.), Elsevier, Amsterdam 2003.
3. Dhillon S. K., Dhillon K. S.: *Soil Use Manage.* 25, 441 (2009).
4. Sposito G.: *The Chemistry of Soil*, 2. vyd. Oxford University Press, New York 2008.
5. Wang T., Wang J., Burken J. G., Ban H., Ladwig K.: *J. Environ. Qual.* 36, 1784 (2007).
6. Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků*. Informatorium, Praha 1993.
7. Eich-Greatorex S., Krogstad T., Sogn T. A.: *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 173, 337 (2010).
8. Keskinen R., Ekholm P., Yli-Halla M., Hartikainen H.: *Geoderma* 153, 87 (2009).
9. Vyhláška č. 252/2004 Sb. *Hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost kontrol*, (příloha 1). Sbírka zákonů 2004, částka 82, str. 5402.
10. Noisel N., Bouchard M., Carrier G.: *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 29, 252 (2010).
11. Kadlecová R., Buzek F., Bruthans J., Doušová B., Krejčová S.: *Odborné posouzení výskytu selenu ve zdroji pitné vody obce Suchomasty (okres Beroun)*. Česká geologická služba, Praha 2008.
12. ČSN ISO 10390 (836221): *Kvalita půdy, stanovení pH* (prosinec 1996).
13. Gerla P. J., Sharif M. U., Korom S. F.: *Environ. Earth Sci.* 62, 1551 (2011).
14. Borovec Z.: *Aquat. Sci.* 62, 232 (2000).
15. Chan Y. T., Kuan W. H., Chen T. Y., Wang M. K.: *Water Res.* 43, 4412 (2009).
16. Freeman J. L., Zhang L. H., Marcus M. A., Fakra S., McGrath S. P., Pilon-Smits E. A. H.: *Plant Physiol.* 142, 124 (2006).

S. Krejčová^a, B. Doušová^a, and R. Kadlecová^b
^{(^a Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, ^b Czech Geological Survey, Prague): **Study of Selenium Contamination of Drinking Water Sources in Suchomasty (Czech Karst)**}

The Se concentrations in communal water conduits have been exceeding the admissible limit of the Ministry of Health ($10 \mu\text{g l}^{-1}$) since 2007. Increased Se contents in soil, rocks and Se-accumulating plants from the surrounding of the collecting wells were found. The main source of Se-contaminated drinking water is probably an illegal rubbish dump.