



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM OBSAHU RIZIKOVÝCH PRVKŮ V ŘÍČNÍCH SEDIMENTECH ŘEKY VÁH

STUDY OF THE CONTENT OF RISK ELEMENTS IN RIVER SEDIMENTS OF THE VÁH RIVER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Klára Držíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1864/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Klára Držíková**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Studium obsahu rizikových prvků v říčních sedimentech řeky Váh

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracování aktuální literární rešerše týkající se problematiky kontaminace říčních sedimentů rizikovými prvky. Zhodnocení postupů předúpravy vzorků sedimentů a metod stanovení.
2. Odběr vzorků říčních sedimentů z vybraných vzorkovacích míst.
3. Analýza odebraných sedimentů.
4. Zhodnocení stavu životního prostředí z hlediska kontaminace vybranými rizikovými kovy a porovnání výsledků stanovení s platnou legislativou SR.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Klára Držíková
studentka

doc. Mgr. Renata Komendová,
Ph.D.
vedoucí práce

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca pojednáva o analýze vybraných ťažkých kovov v riečnom sedimente rieky Váh. Prvky boli vybrané na základe ich relatívne častému výskytu a nepriaznivým účinkom na ľudí, faunu a flóru. Taktiež vďaka ich schopnosti dobrej akumulácie a prezistencie v sedimentoch. Vybrané prvky majú chalkofinlý charakter, ktorý zohráva významnú roľu vo výskyte prvkov na daných odberových miestach. Analýza odobraných vzoriek sedimentu bola prevedená pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie. V sedimentoch bola nameraná najvyššia koncentrácia zinku (386,58 mg/kg), ďalej medi (57,67 mg/kg), olova (42,24 mg/kg), a najmenej ortuti (0,332 mg/kg). Sedimenty sú využívané v poľnohospodárstve a lesníctve na zlepšenie vlastností pôdy. Ich aplikácia do pôd je regulovaná Slovenskou legislatívou, ktorá určuje limitné hodnoty pre rizikové prvky v danom sedimente a pôde. Tieto stanovené limity neboli prekročené u žiadneho vzorku sedimentu.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the analysis of selected heavy metals in the river sediment of the Váh River. The elements were selected based on their relatively frequent occurrence and adverse effects on humans, fauna, and flora. Also due to their ability of good accumulation and persistence in sediments. The selected elements have a chalcophile character, which plays a significant role in the occurrence of the elements at the sampling sites. The analysis of the collected sediment samples was carried out using atomic absorption spectroscopy. The highest concentration of zinc (386.58 mg/kg), followed by copper (57.67 mg/kg), lead (42.24 mg/kg), and the lowest concentration of mercury (0.332 mg/kg) was measured in the sediments. Sediments are used in agriculture and forestry to improve soil properties. Their application to soils is regulated by Slovak legislation, which sets limit values for risk elements in the concerned sediment and soil. These established limits were not exceeded in any of the sediment samples.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Ťažké kovy, zinok, meď, olovo, ortuť, riečny sediment, atómová absorpčná spektrometria

KEY WORDS

Heavy metals, zinc, copper, lead, mercury, fluvial sediment, atomic absorption spectroscopy

DRŽÍKOVÁ, Klára. *Studium obsahu rizikových prvků v říčních sedimentech řeky Váh*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/146152>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí . Vedoucí práce Renata Komendová.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemické VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....

Klára Držíková

POĎAKOVANIE

Chcela by som sa poďakovať vedúcej bakalárskej práce doc. Mgr. Renáte Komendovej, PhD. za korigovanie mojich krokov, užitočné rady, strávený čas a zhovievavý prístup. Poďakovanie patrí aj Slovenskému vodohospodárskemu podniku v Piešťanoch kde mi bol poskytnutý priestor a vybavenie k nameraniu bakalárskej práce. V neposlednom rade patrí vďaka mojim rodičom za podporu v štúdiu.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Vybrané rizikové prvky	8
2.1.1	Zinok	8
2.1.2	Meď	9
2.1.3	Olovo	11
2.1.4	Ortuť	11
2.2	Vznik sedimentov	12
2.2.1	Zvetrávanie a mechanické rozrušovanie hornín	13
2.2.2	Transport a sedimentácia zvetrávaného materiálu vo vodnom priestore	14
2.2.3	Diagenéza vodného sedimentu	14
2.2.4	Vlastnosti sedimentov	15
2.3	Nakladanie s riečnymi sedimentami	16
2.3.1	Legislatíva	16
2.3.2	Aplikácia na poľnohospodárske a lesné pôdy	17
2.3.3	Vplyv aplikácie dnových sedimentov na poľnohospodárske a lesné pôdy	19
2.4	Stanovenie pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie	20
2.4.1	Atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou	21
2.4.2	Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou	22
2.4.3	Detekcia studených pár ortuti atómovou absorpciou	22
3	CIEĽ PRÁCE	24
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	25
4.1	Spolupráca	25
4.2	Použité laboratórne pomôcky pri odbere a zaobchádzaní so vzorkami	25
4.3	Použité prístroje pri zaobchádzaní so vzorkami	25
4.4	Použité chemikálie	25
4.5	Odber vzoriek a úprava sedimentov	26
4.5.1	Pravidlá odberu a predúprava sedimentov	29
4.6	Použité laboratórne postupy práce	29
4.6.1	Stanovenie sušiny a organického podielu	29
4.6.2	Sušina a organický podiel vo vzorkách sedimentov	30
4.6.3	Mineralizácia	31
4.6.4	Stanovenie zinku a medi atomizáciou v plameni	32
4.6.5	Stanovenie olova pomocou atomizácie v grafitovej kyvete	33

4.6.6	Stanovenie ortuti po redukcii chloridom cínatým	33
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA	35
5.1	Obsah Zn a Cu vo vzorkách sedimentov	35
5.2	Obsah Pb vo vzorkách sedimentov	36
5.3	Obsah Hg vo vzorkách sedimentov	37
6	ZÁVER	40
7	POUŽITÁ LITERATÚRA	41
8	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	45
9	PRÍLOHY	46

1 ÚVOD

Prítomnosť ťažkých kovov v riečnych sedimentoch vyvoláva čoraz väčšie obavy vzhľadom na ich potenciálny vplyv na ľudské zdravie a životné prostredie. Zinok, meď, olovo a ortuť patria k najčastejšie sa vyskytujúcim ťažkým kovom v riečnych sedimentoch. Je známe, že majú toxické účinky na živé organizmy aj pri nízkych koncentráciách. V tejto bakalárskej práci sa snažím preskúmať koncentráciu a distribúciu vybraných ťažkých kovov v riečnych sedimentoch rieky Váh a ich potenciálne zdroje.

Pravidelné monitorovanie riečnych sedimentov je dôležité z viacerých dôvodov. Po prvé, znečistenie riečnych sedimentov ťažkými kovmi môže mať nepriaznivé účinky na ľudské zdravie. Spôsobovať napríklad rakovinu, neurologické poruchy či vývojové problémy. Po druhé, kontaminácia ťažkými kovmi môže poškodiť vodné organizmy a samotný ekosystém. Po tretie, ťažké kovy môžu dlhodobo pretrvávajúť v životnom prostredí a sú schopné hromadiť sa v potravinovom reťazci, čím spôsobujú ďalšie škody ľuďom a zvieratám, ktoré konzumujú kontaminované rastliny a zvieratá.

Na riešenie týchto problémov boli zavedené zákony a predpisy obmedzujúce vstupy ťažkých kovov do životného prostredia a tiež na kontrolu používania sedimentov v priemyselných a poľnohospodárskych činnostiach ako je napríklad aplikácia sedimentov do poľnohospodárskej a lesnej pôdy, keďže hromadenie ťažkých kovov v pôde priamo ovplyvňuje kvalitu plodín a zdravie hospodárskych zvierat. Okrem toho sa z kontaminovanej pôdy môžu ťažké kovy vylúhovať aj do podzemných vôd a blízkych vodných útvarov, čím sa zvyšuje riziko kontaminácie a poškodenia ľudského zdravia a životného prostredia. Pravidelné monitorovanie, nie len sedimentov ale aj pôdy na kontamináciu ťažkými kovmi je potrebné kvôli zabezpečeniu súladu s týmito zákonmi. Pomocou monitoringu dokážeme identifikovať oblasti, ktoré si vyžadujú sanáciu a tak zamedziť nesprávnemu zaobchádzaniu so sedimentami.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Vybrané rizikové prvky

Ťažký kov je všeobecne považovaný ako látka schopná kontaminácie zložiek životného prostredia. Ide o kovy, ktoré majú vysokú hustotu, atómovú hmotnosť a atómové číslo. V súčasnej dobe je najviac akceptovateľné kritérium hustoty väčšej ako 5 g/cm^3 . Polokovy sú zaradované medzi ťažké kovy podľa toho, či autor/vedec rozdeľuje kovy na základe chemických vlastností iba podľa hustoty kovu alebo atómového čísla. Toxicita prvku je závislá na množstve, obsahu, forme prvku a typu prostredia a organizmu, ktorý je vystavený danému prvku. Najviac monitorované sú prvky olovo a ortuť. Prvky zinok a meď sú taktiež monitorované pretože v malom množstve sú síce potrebné pre život organizmov a vegetácie no po presiahnutí určitej hranice môžu pôsobiť toxickejšie ako olovo a ortuť. Najvýznamnejšia vlastnosť je nedegradovateľnosť a akumulácia prvkov. Dokážu sa akumulovať z vodného prostredia do pôdy, sedimentov či živých organizmov. Dochádza k chemickým a fyzikálnym zmenám, ktoré napomáhajú buď k väčšej, alebo menšej toxicite prvku v životnom prostredí. Zapájajú sa tak do kolobehov a potravinového reťazca, čím sa negatívny vplyv rozširuje nie len na životné prostredie ale aj na človeka. Najvyššia schopnosť akumulácie bola zistená pri meďi a olove. Prvky najdlhšie zotrávajú v pôdach, sedimentoch a menej v ovzduší. Pôdna a sedimentárna akumulácia kovov v sedimentoch sa pomaly odstraňuje prírodnými javmi ako je erózia, lúhovanie či bio-akumuláciou. Bioakumulácia nastáva pri vegetácii pomocou koreňového systému pri prijímaní živín, kontaktu s povrchom organizmu vo vodnom prostredí či pomocou atmosférických zrážok. Živočích akumuluje prvky pomocou potravinového reťazca, tak ako aj človek. Zároveň je schopný prijať prvok cez pokožku. Doba zotrvania prvkov v danej zložke životného prostredia závisí od meteorologickej/klimatickej, geologickej a antropogénnej činnosti. Taktiež závisí na podmienkach mierneho znečistenia, vplyvu ďalších látok v životnom prostredí, ktoré sú schopné ovplyvniť mobilitu kovu a jeho zlúčenín. Samozrejme, závisí aj na konkrétnom prvku v skúmanej zložke prostredia. Spoločným znakom pre všetky prvky a ich pôsobenie na organizmy je, že závisí na stave vývoja, v ktorom sa daný organizmus nachádza. Mláďatá, deti a starí ľudia sú ohrození viacej ako dospelí jedinci. Sú náchyľnejší na choroby kvôli oslabenému alebo nie celkom vyvinutému imunitnému systému. Ľahšie tak podľahnú rôznym ochoreniam alebo samotnej intoxikácii prvkami [1–6].

2.1.1 Zinok

Zinok je modrobiely, stredne tvrdý a krehký kov. Je lesklý a na lome kryštalický. Jeho elektrónová konfigurácia je $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$. Na vzduchu je stály. Kvôli oxidácii na jeho povrchu si vytvára povrchovú vrstvičku oxidu zinočnatého. Je kujný a dobrý vodič elektrického prúdu. Je to 24. najčastejší prvok zemskej kôry. V prírode sa vyskytuje iba v zlúčeninách v oxidačnom stave $\text{Zn}^{(II)}$. Je dobré redukčné činidlo a vďaka tomu sa používa na prípravu vodíka. Je súčasťou 12. skupiny prvkov v periodickej tabuľke prvkov. Táto skupina sa vyznačuje elektrónovou konfiguráciou $ns^2 (n-1) d^{10}$ a patria do nej zinok, kadmium a ortuť. Jedná sa o kovy neprechodné. Zinok je jedným z najviac priemyselne využívaných kovov [6– 8].

Pre živé organizmy je zinok biogénny prvok. To znamená, že je potrebný pre prežitie a správne fungovanie organizmov. Môže sa dostať do organizmu vďaka príjmu potravy či vdychovaním

výparov a prachu obsahujúceho zinok, najmä pri tavení a zlievaní. Vodné živočíchy absorbujú zinok najmä z vody a minimálne z potravy. Iba rozpustený zinok je schopný biologickej dostupnosti. Je súčasťou enzýmov, proteínov zodpovedných za replikáciu DNA a antioxidačných procesov. Jeho nedostatok spôsobuje oslabenie imunitného systému, vypadávanie vlasov, zápal a oslabenie pokožky. Nedostatok taktiež prispieva k atrofii semenníkov a anorexii. Populárne vlastnosti, ako napomáhanie rastu vlasov, zlepšenie pleti vedú ľudí k užívaniu suplementov. Pri predávkovaní alebo nadmernom pravidelnom užívaní môžu nastať žalúdočné problémy, anémia a dokonca aj poškodenie podžalúdkovej žľazy. Za najviac škodlivé sú považované soli chloridov. Chlorid zinočnatý je schopný poškodiť a usmrtiť plod a pri dávkach od 3-5 g sú letálne [6–9].

Výskyt zinku je daný antropogénnou činnosťou, ako napríklad ťažba, výroba zinku, ocele a železa. Spaľovaním uhlia, pohonných palív a likvidáciou odpadu. Taktiež používanie zinkových hnojív a aj korózia pozinkovaných konštrukcií spôsobuje kontamináciu. Takto sa zvyšuje koncentrácia prvku v pôdach, ale aj v ovzduší. Následne sa z ovzdušia dostáva do vodných tokov a sedimentov suchou alebo mokrou depozíciou. Z kontaminovanej pôdy sa dostane pomocou zvetrávania alebo vymývavím dažďom. Taktiež sa do životného prostredia dostáva vďaka vypúšťaniu splaškov z domácností a vody z čističiek odpadových vôd. Zinok sa v praxi využíva napríklad na pozinkovanie iných kovov, v maliarskom, stavebnom a automobilovom priemysle. Anorganický sa využíva pri výrobe batérií, akumulátorov, dentálnom a medicínskom odvetí. Ako organický slúži napríklad pri výrobe fungicídnych masť, lubrikantov či ako zložka antibiotík. Antropogénna činnosť spôsobuje znečistenie na približne rovnakej úrovni ako prírodné procesy. Najbohatšie prírodné procesy spôsobujú kontamináciu životného prostredia je erózia hornín. Zinok je schopný sa akumulovať v hydrotermálnom fluide obsahujúcom povrchové látky. Migrovaním sa dostáva na povrch a môže tvoriť sulfidické ložiská. Zvetrávanie sulfidických minerálov patrí k hlavným prírodným zdrojom kontaminácie prostredia [6, 9]. Najvýznamnejšie horniny sú sfalerit (ZnS), smithsonit ($ZnCO_3$), hemiforfit ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) a franklinit ($(Zn, Fe)O \cdot Fe_2O_3$) [8]. Medzi ďalšie prírodné kontaminanty patria magmatické emisie a emisie spôsobené lesnými požiarimi [6, 9, 10].

Vo vode dochádza k transportu, distribúcii a usádzaniu prvku do sedimentov na základe vlastností prostredia a druhu zinku nachádzajúcom sa v danom prostredí. Rozpustnosť zinku závisí na hodnote pH. Kyslé prostredie obsahuje ióny zinku a zásadité prostredie s pH väčším ako 8 zapríčiňuje zrážanie zinku, čím sa dokážu tvoriť stabilné organické zlúčeniny s humínovými a fulvokyselinami. Tým je možné zvýšenie mobility a rozpustnosti prvku. Zinok sa adsorbuje na íl a organickú hmotu, preto jeho vylúhovanie z pôdy nie je pravdepodobné. Nižšiu adsorpčnú schopnosť majú pôdy s nízkym obsahom organickej hmoty, ako napríklad piesočnaté či štrkovité a kyslé pôdy [9].

2.1.2 Meď

Meď je mäkký a tvárny červenkastý kov. Má elektrónovú konfiguráciu $[Ar] 4s^1 3d^{10}$. Na vzduchu oxiduje a tvorí ochrannú vrstvičku, podobne ako zinok, zloženú z uhličitanu meďnatého, takzvaná medenka/patina. Táto vrstva spôsobuje hnedozelené sfarbenie medených

výrobných, najmä tých, ktoré sa vyskytujú vo vlhkom prostredí. Meď je schopná dobre viesť elektrický prúd a teplo. Najčastejšie sa vyskytuje v oxidačnom stave $\text{Cu}^{(II)}$, ale aj v $\text{Cu}^{(I)}$. Vzácné tvorí $\text{Cu}^{(III)}$, pretože sa rýchlo premení na meďnaté zlúčeniny. Celkovo v zemskej kôre nie je veľmi zastúpená [4, 8].

Meď je biogénny prvok, podobne ako zinok. Nadmerný obsah medi v organizme je závažnejší ako nedostatok. Celkovo je väčší risk nedostatku medi ako predávkovania. Meď sa do tela živočíchov a ľudí dostáva prevažne orálne. Ostatné cesty, ako vdychovaním čiastočiek prachu alebo vstrebávaním pokožkou cez šperky, sú zanedbateľné. Meď je absorbovaná cez gastrointestinálny trakt, kde sa ďalej sorbuje na pečeň. Keďže pečeň je orgán, ktorý zabezpečuje homeostázu medi, pri jej nadbytku je najviac postihnutý. Okrem chronického ochorenia pečene, pri nadmernom užití, postihuje aj ľadviny a dokáže spôsobiť vnútorné krvácanie, ktoré môže viesť až k úmrtiu jedinca. Jej nedostatok spôsobuje problémy pri syntéze hemoglobínu, čo vedie k anémii. Dôvodom je, že meď je katalyzátor pri oxidácii železa. Je súčasťou rôznych enzýmov, čo pri deficite môže zapríčiniť oslabenie metabolizmu, kostí, spojivového tkaniva, pigmentu a rastu vlasov. Rastliny prijímajú meď koreňovým systémom. Nadmerné množstvo predstavuje pre rastliny hrozbu skorého opadania listov, zmrštenie, pozastavenia rastu koreňov, čo vedie k menšiemu príjmu živín a vody. Kvôli zhoršenému príjmu dochádza k poškodeniu metabolizmu rastlín. Taktiež inhibuje enzýmy a to zasahuje do rastlinnej biochémie a fyziológie. Tým podmieni poruchy fotosyntézy, pigmentácie, metabolizmu bielkovín, fixáciu dusíka či inhibíciu dýchania. Toxicita medi je závislá od druhu organizmu a vegetácie [4, 8, 11].

V prírode sa meď vyskytuje hlavne vo forme rúd, ako chalkopyrit (CuFeS_2), malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), kuprit (Cu_2O) a chalkocit (Cu_2S). Medené prachové častice sa rozptyľujú prostredím, usádzajú sa alebo sú vdychované. Ďalšie prírodné zdroje sú vulkanizmus, lesné požiare a morský aerosól. Antropogénne znečistenie pôdy je spôsobené prevažne ťažbou, vznikom hlušiny a z nadložia. Továrne na spracovanie medi, priemyselné spaľovne odpadu, voda a kal z čistiarní odpadných vôd významne prispievajú k znečisteniu prostredia. Taktiež sa dostáva do prírody vďaka postrekom, najmä viničov, s modrou skalicou. Z medi sa vyrábajú rôzne priemyselné a domáce produkty. K ľuďom a živočíchom sa môže dostať pomocou vody z medeného vodovodného potrubia, pri výrobe spotrebičov, krmivových prísad a stimulátorov rastu pre zvieratá. Je súčasťou hnojív, fungicídov, baktericídov aj algicídov. Využíva sa na vyhubenie rias vo vodných plochách a pri ochranných náteroch dreva, v azofarbivách a ako moridlo vo farbách. Slúži ako ochrana kovov kvôli galvanickému pokovovaniu [4, 8, 11].

Distribúcia prebieha atmosférou či pevnými čiastočkami medi. V oxidačno-redukčných podmienkach zvetrávania je pomerne imobilná, a to z dôvodu vyzrážania vo forme sulfidov, karbonátov a hydroxidov. Ľahko sa ale uvoľňuje zo suflidických minerálov, najmä v kyslom prostredí. Do vody sa dostáva a akumuluje podobne ako zinok. Vo vode nastáva vznik komplexov, sorpcia na hydroxidy kovov, organický materiál a íl v sedimente. Koncentrácia medi vo vodnom prostredí je závislá na tvrdosti vody, pH či redoxnom potenciáli. Meď je v životnom prostredí najlepšie absorbovaná pôdou. Najefektívnejšie vylúhovanie nastáva z kyslých piesočnatých pôd. Akumulácia silno závisí od daného organizmu. Niektoré živočíchy

sú náchylnejšie k nežiadúcej telesnej záťaži spôsobené meďou, ako napríklad lastúrniky a taktiež rastliny rastúce v kontaminovaných oblastiach [4, 8, 11].

2.1.3 Olovo

Olovo je strieborný až šedý, mäkký a dobre kujný kov. Jeho elektrónová konfigurácia je $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$. Na vzduchu je stály. Má dobré protikorózne vlastnosti a je zlým vodičom elektrického prúdu. Dokáže pohltiť röntgenové žiarenie. Bežne sa vyskytuje a je najstabilnejšie v oxidačnom stave $\text{Pb}^{(II)}$, menej často sa nachádza ako $\text{Pb}^{(IV)}$. Patrí medzi najrozšírenejšie ťažké kovy [3, 8, 12].

Olovo nie je biogénny prvok. Pre organizmy je toxické a potenciálne karcinogénne. Anorganické zlúčeniny pôsobia menej toxicky na organizmy ako organické zlúčeniny. Olovo sa do organizmu dostane prevažne cez dýchacie cesty a tráviace ústroje. Usádza sa v kostiach, tak že sa zamieňa za vápnik. Zabraňuje správnej tvorbe hemoglobínu a tak dochádza k anémii. Dokáže sa usádzať aj v obličkách, pečeni či poškodiť nervový systém a reprodukčné orgány. Pri pravidelných menších dávkach dochádza k poruche pozornosti a poklesu IQ. Týmito poruchami sú najviac zasiahnuté deti. Vo vodnom prostredí je toxicita olova ovplyvnená koncentráciou voľných iónov a toxicita solí olova je závislá od pH, salinity a tvrdosti vody. Je nepravdepodobné, aby vodné rastliny boli ovplyvnené olovom v bežnom životnom prostredí. Soli olova sú slabo rozpustné vo vode a zrážajú sa s inými soľami a dobre sa viažu na pôdu a sediment. Tým sa znižuje dostupnosť olova vodným živočíchom a vodným aj suchozemským rastlinám. Intoxikované rastliny sa preto nachádzajú zväčša na miestach s vysokou koncentráciou olova. U rastlín ostáva olovo viazané na povrchu koreňov a listov. To zabraňuje správnej fotosyntéze a rastu [3, 8, 12].

V prírode je olovo najviac zastúpené v minerálnych zlúčeninách, ako galenit (PbS), anglesit (PbSO_4) a ceruzit (PbCO_3). Rýdze sa vyskytuje len ojedinele. Zlúčeniny a olovnaté soli sú zle rozpustné vo vode okrem dusičnanov a chlorečnanov. Chloridy olova sú rozpustné vo vode, ale oveľa menej. Do okolia sa olovo dostáva zvetrávaním, eróziou a pomocou atmosférickej depozície. Veľká časť celkového olova sa viaže na sedimenty a pôdu. Už naviazané olovo sa len ťažko pohybuje. Humus je schopný viazať olovo lepšie ako ílové pôdy. Za prírodných podmienok je olovo schopné sformovania aj pomocou rádioaktívneho rozpadu uránu a tória. Antropogénna činnosť je hlavnou príčinou kontaminácie životného prostredia. Najviac kontaminované sú oblasti v okruhu 500 m od frekventovaných ciest, a to z dôvodu kedysi používaného olovnatého benzínu. Tento benzín bol celosvetovo zakázaný až v roku 2021. Ďalšie antropogénne zdroje sú napríklad bane a ťažba, hnojivá a pesticídy, priemyselná výroba, pozostatky olovnatého potrubia, z odpadových kalov a z čističiek odpadových vôd. Olovo je schopné odrážať röntgenové žiarenie, a preto sa využíva v ochranných oblekoch pre ľudí pracujúcich s týmto žiarením [3, 8, 12, 13].

2.1.4 Ortuť

Ortuť je strieborný a kvapalný kov. Je jediný z kovov, ktorý je kvapalný pri bežných podmienkach. Má elektrónovú konfiguráciu $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$. Je dobrým vodičom elektrického prúdu, ale zlým vodičom tepla. Rýdza sa vyskytuje vzácne. Elementárna ortuť sa

na vzduchu vyparuje a jej výpary sú veľmi toxické. Je veľmi málo rozpustná vo vode. Najčastejšie sa nachádza v oxidačnom stave $\text{Hg}^{(II)}$, pomenej v stave $\text{Hg}^{(I)}$. Dobre sa viaže na iné kovy a tvorí tak amalgámy. $\text{Hg}^{(II)}$ ľahko tvorí anorganické aj organické zlúčeniny [5, 8, 14].

Ortuť je vysoko toxický kov pre ľudí, živočíchov a značne menej pre rastliny. Anorganická forma je škodlivá, no organické zlúčeniny majú oveľa väčší negatívny účinok. Veľmi toxické organické zlúčeniny vznikajú mikrobiotickou činnosťou. Organické zlúčeniny sa dobre akumulujú vo vodných aj suchozemských organizmoch. Ortuť je tak ľahko prenášaná potravinovým reťazcom na ďalšie živočíchy až k ľuďom. Do tela ľudí sa dostáva aj vstrebávaním pokožkou, či dýchacími cestami. Akumuluje sa najmä v obličkách a v pečeni. Jej odolnosť voči rozkladu zapríčiňuje dlhodobé pretrvávanie v tele a s tým spojené chronické problémy, ako poruchy centrálnej nervovej sústavy, ktoré môžu viesť až k ochrnutiu mozgu, či mentálnej retardácii u detí. Taktiež zapríčiňuje reprodukčné poruchy. Pri otrave sú príznaky závislé na koncentrácii dávky. Dokáže spôsobiť nielen podráždenie dýchacích ciest, črevné problémy, stratu rovnováhy, stratu zraku a ovládania reči, tras, horúčku, kašeľ, stratu pamäti, ale aj smrť. Karcinogenita závisí na forme ortuti a podľa IARC: International Agency for Research on cancer môže byť v kategórii 2B pre človeka možné karcinogény a v kategórii 3 pre človeka nekarinogénne. Toxický účinok ortuti vo vode je závislý od salinity, rozpusteného kyslíka, tvrdosti a teploty vody. Pri subletálnych dávkach sa mení fyziológia a biochémia vodných organizmov, čo spôsobuje rôzne abnormality a reprodukčné problémy. Vodné rastliny sú ovplyvnené viac ako suchozemské. Pre živočíchov predstavuje hrozbu zníženia príjmu potravy, zlý vývin, poruchy kardiovaskulárneho a imunitného systému a taktiež poruchy obličiek [5, 8, 14].

V prírode sa ortuť vyskytuje vďaka sopečnej činnosti, v horninách najmä ako cinabarit (rumelka - HgS). Náleziská rumelky sú úzko spojené s hydrotermálnymi náleziskami. Ide o pomagamatické ložiská. Vyskytuje sa v sulfidoch kryštalizujúcich pri nízkej teplote. Dá sa povedať, že je odolná voči zvetrávaniu a rozpustnosti vo vode. Eróziou ložísk, mechanickou degradáciou, vulkanickými emisiami a odplyňovaním z oceánov a hornín sa ďalej šíri vzduchom a vodou. Antropogénna činnosť, ako spaľovanie odpadov a fosílnych palív, zapríčiňuje skoro všetko znečistenie ortuťou. Podiel má aj ťažba, chemický a metalurgický priemysel. Do prírody sa dostane vďaka presunu atmosférou suchou a mokrou depozíciou, odpadovými vodami a nevhodným nakladaním s odpadom. Dobre sa viaže na pôdu a sedimenty. Je využívaná v chemickom priemysle, industriálne a v poľnohospodárstve ako súčasť hnojív a fungicídov. Používa sa v batériách, elektrických výbojkách, teplomeroch či v analytických prístrojoch. V dnešnej dobe sa snažia ľudia o menšiu spotrebu a využívanie ortuti [5, 8, 14].

2.2 Vznik sedimentov

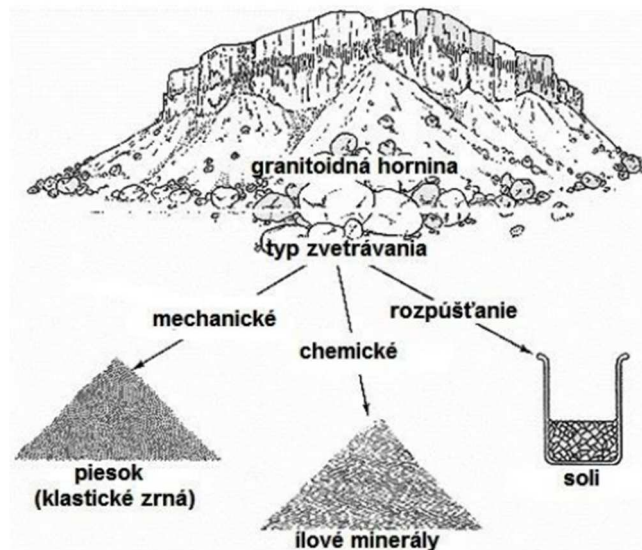
Zemská kôra sa skladá z hornín. Tieto horniny delíme na magmatické, metamorfované a sedimentárne. Sedimentárne horniny sú percentuálne najmenej zastúpené, no na povrchu zeme tvoria väčšinu genetického typu hornín. Zaradenie do kategórií nám určuje štruktúra, textúra, minerálne a chemické zloženie hornín. Sedimenty vznikajú vo viacerých fázach [15].

2.2.1 Zvetrávanie a mechanické rozrušovanie hornín.

Sú to procesy, ktorými začína sedimentácia. Zvetrávanie delíme na mechanické, chemické a zriedka biochemické. Mechanické alebo fyzikálne zvetrávanie spôsobujú zmeny tlaku, napätia a teploty. Ide o rozpad horniny bez chemickej zmeny. Podľa toho, aké má hornina zloženie, má aj fyzikálne vlastnosti, ktoré sú ovplyvnené týmito zmenami. Teplota hrá veľkú rolu, a to kvôli rôznej tepelnej rozpínavosti minerálov. Farba dokáže pôsobiť pozitívne alebo negatívne pri pohlcovaní tepla. Keďže horniny nie sú dobrými tepelnými vodičmi, tak sa to odrazí iba na stave povrchovej vrstvy. Podľa klimatických podmienok, v ktorých sa daná hornina nachádza, prevláda odlupovanie vrchnej vrstvy, rozpad tlakom spôsobným tvorbou kryštálov v trhlinách, škárkach a póroch hornín alebo rozpínanie a rozpad hornín kvôli mrznúcej vode, takzvaná gelivácia. Vietor spôsobuje mechanické rozrušovanie prenosom pevných častíc vzduchom. Ide o jav zvaný veterná abrázia. K mechanickému rozrušeniu môže dôjsť aj pri morskom príboji. Rázne k nemu dochádza pri glaciálnom transporte či pri zosuvoch pôdy pomocou gravitácie [15, 16].

Pri chemickom zvetrávaní ide o rozklad horniny so zmenou látkového zloženia. Platí, že čím viac je hornina opotrebovaná mechanickým zvetrávaním, tým jednoduchšie podlieha tomu chemickému. Chemické procesy súvisia najmä s vodou a jej obsahujúcimi látkami. Preto záleží aj na podnebí, v ktorom sa hornina vyskytuje. Ide hlavne o reakcie hydratačné, hydrolytické, rozpúšťanie, oxidačne redukčné a iónové reakcie. Hydratácia nastáva pri bezvodnom materiáli. Hydrolyza spôsobuje rozklad chemických zlúčenín vďaka disociačným vlastnostiam vody. Dobre funguje v teplom a vlhkom prostredí. Krasovatenie alebo rozpúšťanie prebieha vďaka vode s obsahom oxidu uhličitého. Proces karbonatizácia je opakom krasovatenia. Zrážková voda viaže vzdušný CO_2 s CaO , ktorý sa nahromadil zvetrávaním, čím vznikajú nové uhličitany. Oxidácia nastáva hlavne pri nestabilných mineráloch počas vzniku sekundárnych druhov minerálov. Redukcia nastáva hlavne v bezkyslíkatom prostredí. Kyslíkaté zlúčeniny pripravuje o ich molekuly kyslíka. Oxidačné aj redukčné reakcie môžu spôsobiť zmenu farby horniny. Rýchlosť rozkladu záleží na opotrebovateľnosti, zložení, stavbe materiálu a rôznych vonkajších faktoroch. Biochemické zvetrávanie zapríčiňujú biologické a chemické procesy za účasti organizmov. V blízkosti organizmov sa môžu tvoriť a hromadiť látky, ktoré sú kľúčové pre vznik biogénneho sedimentu, ako napríklad schránky či kostry organizmov [15, 16].

Chemické, mechanické a biochemické zvetrávania prebiehajú naraz, a tak sa navzájom ovplyvňujú. V tropickom, subtropickom a miernom podnebí pôsobí prevažne chemické zvetrávanie. V suchom veternom chladnom prostredí, zväčša v extrémnejších podmienkach, prevláda mechanické zvetrávanie. Hĺbka, do ktorej pôsobí zvetrávanie, kolíše od centimetrov po desiatky metrov. Zóna zvetrávania je závislá na tektonickom poškodení, zložení pôdy, pórovitosti, klímy a podobne [16].



Obrázok č.1: Produkty zvetrávania [16]

2.2.2 Transport a sedimentácia zvetrávaného materiálu vo vodnom priestore

Zvetrávaný materiál sa dostáva do vodného priestoru suchou aj mokrou gravitačnou cestou, ako napríklad zosuvy pôdy, bahnotok či prúdením vody a vzduchu. Vo vodnom priestore sa začínú z materiálu formovať sedimenty [15, 16].

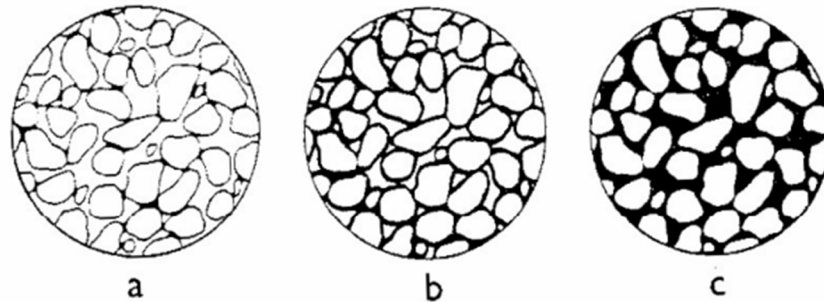
Transport materiálu a už sformovaného sedimentu vo vode nastáva trakciou a malé čiastočky sú unášané v suspenzii. Trakcia zahŕňa pohyby po dne, ako napríklad vlečenie, saltácia, prevaľovanie a šmýkanie. Transport nastáva vo vodných nádržiach, jazerách, riekach a nasleduje do morí. Unášaním a danými pohybmi sa materiál triedi a usádza na základe tvaru, veľkosti, zložení čiastočiek a vplyvom sily daného prúdu [15, 16].

K sedimentácii dochádza pri oslabenom prúde, čo dá materiálu čas usadiť sa. Ak prúd vody postupne slabne, tak postupne bude klesať aj veľkosť sedimentujúcich častíc. To vytvorí oblasti s jednotnou zrnitosťou sedimentu. Zmena pH, teploty, tlaku či oxidačne redukčného potenciálu zapríčiňuje chemickú sedimentáciu. Nastáva pri nej vylučovanie látok z koloidných či pravých roztokov. Sedimentačné panvy alebo bazény sú označenia miest na ktorých dochádza k sedimentácii [15, 16].

2.2.3 Diagenéza vodného sedimentu

Diagenéza sú chemické a mechanické procesy, vďaka ktorým je spevňovaný sediment. Mechanická diagenéza je daná kompaktiou. Je to stuhnutie, ktoré spôsobuje zmenšenie pórov, a tým aj zmenšenie objemu sedimentu. Je vyvolané tlakom nadložia. Zmena objemu veľmi závisí od tvaru, veľkosti a druhu sedimentu. Chemická diagenéza je spočiatku ovplyvnená organizmami aj fyzikálnymi dejmi, a to kryštalizáciou a rekryštalizáciou. Najvýznamnejší dej je stmelovanie alebo cementácia. Tmel môže byť kremenný, karbonátový a železitý. Jeho zloženie závisí na lokalite, v ktorej sa nachádza. Preto nerasty ako sadrovec, apatit či baryt sú tiež schopné tvoriť tmel. Vieme ho rozdeliť do troch základných skupín, a to dotykový, obalový a pórovitý. Vypĺňa póry v sedimente, a tak spevňuje jeho štruktúru. Čím viac je tmelu, tým pevnejšie je spojený sediment. Póry u rôznorodých sedimentov dokážu byť vyplnené takzvanou

základnou hmotou. Tmel a základná hmota sú niekedy ťažko rozoznatelné, preto sa používa pojem spojivo pre spevnený sediment [15, 16].



Obrázok č. 2: typy tmelu a) dotkový, b) obalový c) pórovitý [15]

2.2.4 Vlastnosti sedimentov

Farba nám dokáže podať informácie, o tom ako sa sediment formoval, o diagenéze či oxidačne redukčných procesoch. Hodnotenie farby je subjektívne a mala by byť vyhodnotená na mieste odberu. Vrstevnatosť je tiež určovaná vďaka farbe, ale aj veľkosťou a zložením častíc. Vrstvenie je striedanie a usporiadanie častí sedimentu počas sedimentácie. Môže byť pravidelné, nepravidelné, stupňovité, lamínové, šikmé a krížne zvrstvenie [15, 16].

Štruktúru sedimentov rozdeľujeme do dvoch hlavných skupín podľa toho, ako vznikli. Klastické/úlomkovité sedimenty vznikli mechanickým zvetrávaním. Pozoruje sa voľný priestor medzi klastami. Z počiatku prevládajú, no postupným usadzovaním a transportom sa z nich stáva menšina. Neklastické/cementačné sedimenty vznikli chemickými pochodmi či vďaka diagenézii. Najpočetnejší materiál tvoriaci neklastický sediment sú karbonátové horniny, minerály s SiO_2 a živice. Vedľajšia skupina je organogénna štruktúra tvorená pozostatkami organizmov, ich schránkami a odumretými rastlinami. Podľa toho, z akého materiálu boli schránky tvorené, vznikajú už spomenuté karbonátové sedimenty či vápenaté a kremičité sedimenty. Ílové materiály môžu patriť do klastickej aj neklastickej štruktúry. Ďalšia špeciálna skupina je pyroklastická štruktúra tvorená vulkanickou činnosťou, inak zvaná aj tefra [15–17].

Podľa veľkosti zŕn delíme klastické sedimenty na pesfity (nad 2 mm), psamity (2-0,063 mm), aleurity (0,063-0,004 mm) a pelity (pod 0,004 mm) [16, 17].

Na popis horniny a jej súhrn znakov geografickej povahy miesta genézy a na podmienky usádzania mechanickými a biologickými javmi používame označenie fácía. Fácía udáva konkrétnejšie informácie o mieste genézy, ako plytké či hlboké prostredie, teplé, studené, zvetrané, nezvetrané dno, zamorenie prvkami, popis prúdu či geografické pásmo výskytu. Na základe geografického prostredia delíme fácie na tri hlavné skupiny. Kontinentálne, do ktorých zahŕňame suchozemské a subakvatické fácie. Spoločným znakom je absencia fosílií, no vo výnimočných prípadoch ich dokážeme nájsť. Morské, do ktorých patria plytkomorské a hlbokomorské fácie. Okrem hĺbky sa rozdeľujú aj podľa charakteru dna. Poslednou skupinou sú prechodné fácie. Typické pre suchozemské fácie sú napríklad spraše či bauxity. Charakteristické pre subakvatické sú piesky riečnych terás, svahové sedimenty či jazerné kriedy. Prechodné fácie sú zväčša hypersalinného, brakického a anoxického typu. Výsledkom

je tmavé zapáchajúce bahno s obsahom síry. Fácie nám pomáhajú pri pozorovaní zmien zemskej kôry spolu s biotickou a abiotickou zložkou [16].

Tabuľka č. 1: Rozdelenie sedimentov podľa štruktúry [15]

Skupina sedimentov		Názov horniny
Klastické	Psefity	štrk, zlepenec, brekcia
	Psamity	piesok, pieskovec, kremeň
	Aleurity	spraš, prachovec
	Ílové	íl, bridlica, slieň,
Cementačné	Karbonátové	vápenec, dolomit, travertín
	Silicity	limnokvarcit, jaspilit, rádiolarit
	Allity	laterit, bauxit
	Evapirity	halit, sadrovec, anhydrit
	Kaustobiolity	rašelina, hnedé a čierne uhlie, ropa

Tabuľka č. 2: Rozdelenie sedimentov podľa veľkosti častíc [17]

Veľkosť zŕn (mm)	Názov	Označenie zrnitosti
pod 0,002	Íl	Ílová/pelitická
0,002-0,063	Prach	Prachová/aleuritická
0,063-0,25	Jemný piesok	Jemno psamitická
0,25-1,0	Stredný piesok	Stredne psamitická
1,0-2,0	Hrubý piesok	Hrubo psamitická
2,0-8,9	Drobný štrk	Drobne psefitická
8,9-32,0	Stredný štrk	Stredne psefitická
32,0-128,0	Hrubý štrk	Hrubá psefitická
128,0-256,0	Kamene	kamenitá
Nad 256,0	Balvany	Balvanitá

2.3 Nakladanie s riečnymi sedimentami

Sedimenty sme schopní využiť v poľnohospodárstve a v lesníctve ako doplnok hnojiva pre pôdu. Je potrebné riadiť sa určitými zákonmi a pravidlami, ktoré platia rovnako pre producentov sedimentu, ako aj pre užívateľov pôdy.

2.3.1 Legislatíva

Zákon č. 188/2003 Zbierky zákonov o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy a o doplnení zákona č. 223/2001 Zbierky zákonov o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov [18]. Radí sa do oblasti odpadového hospodárstva, nakladania s odpadom, životného prostredia a ochrany životného prostredia. Hovorí nám o podmienkach, za ktorých sme schopní aplikovať čistiarenský kal a dnové

sedimenty do poľnohospodárskej a lesnej pôdy bez škodlivého vplyvu na samotnú pôdu, ale aj rastliny, vodu, zvieratá a ľudí. Ďalej hovorí o povinnostiach producentov a odoberateľov, o štátnej kontrole pri aplikovaní a prípadných sankciách pri porušení zákona [18].

Definícia pre dnový sediment je daná zákonom. Dnový sediment je sediment vodných tokov a vodných stavieb, ktorý vznikol vďaka eróznym zmývaním pôdy [18].

2.3.2 Aplikácia na poľnohospodárske a lesné pôdy

Dnové sedimenty je možné aplikovať iba za určitých podmienok a stavu sedimentu i pôdy. Ide o dnové sedimenty, v ktorých nachádzajúce sa rizikové látky neprevyšujú koncentráciu ani v jednom sledovanom ukazovateli limitných hodnôt. Taktiež ide o pôdy, ktoré neprevýšia koncentráciu rizikových prvkov nad limitné hodnoty. Pokiaľ by sediment alebo pôda nespĺňala podmienky limitných hodnôt koncentrácií bola by aplikácia zakázaná prípadne sankciovaná. Zákon určuje maximálne množstvo povolených rizikových látok v aplikovateľnom sedimente v pôde za rok. Čo sa týka lesnej pôdy je možné aplikovať sedimenty iba po spracovaní a pri potrebe doplnenia živín pri zalesňovaní. Zákon upozorňuje, že pri aplikácii nesmie dôjsť k presahu $\frac{3}{4}$ celkového množstva dusíka potrebného na hnojenie konkrétnej poľnohospodárskej plodiny. Limitné hodnoty boli zavedené konkrétne pre tento zákon. Obmedzenia aplikácie do oboch pôd sú nasledovné: iba upravený sediment s obsahom sušiny alebo obsahom organických látok v sušine minimálne 18 %. Výnimku majú čistiarne odpadových vôd v oblastiach, kde počet obyvateľov je rovný a menší ako 5000. Je zakázané aplikovať sedimenty s narušenou rovnorodosťou cudzími predmetmi a so skeletom väčším ako 0,05 m, ak je pôda zasnežená nad 0,05 m, zmrznutá do hĺbky 0,1 m, či len zamokrená. Ak je pôda určená na pestovanie ovocia a zeleniny, okrem ovocných stromov. Pokiaľ sa ovocie a zelenina konzumujú surové a pri raste sa dotýkajú zbernej časti pôdy. Platí tiež zákaz aplikovať sedimenty menej ako desať mesiacov pred zberom a počas zberu úrody, aj zákaz aplikácie na krmoviny na ornej pôde či trvale trávnaté porasty, ak sa bude spásat' tráva alebo zberat' krmoviny skôr ako po piatich týždňoch po aplikácii. Ďalšie zakázané parametre sú uvedené v tabuľke nižšie č. 19 [18].

Tabuľka č. 3: Obmedzenia aplikácie dnových sedimentov [19]

pH	< 5
Svahovitosť	> 12°
Hladina podzemnej vody od povrchu pôdy	< 0,5 m
Hĺbka poľnohospodárskej pôdy	< 0,6 m
Hĺbka lesnej pôdy	< 0,4 m
Ochranné pásmo vodárenských zdrojov	I. a II. stupeň ochrany

Analytické parametre na aplikáciu dnového sedimentu do pôdy sa riadia podľa limitných hodnôt už spomenutých vyššie a ukázaných v tabuľkách č. 3, 4, 5, 6 a 7. Analýza sedimentov pred aplikáciou zahŕňa tieto parametre:

Tabuľka č. 4: Analytické parametre pre dnové sedimenty [19]

parametre	Interval
sušina, pH, totálny obsah N,P, K, Mg, ťažké kovy, AOX, PCB, PAH	Pred každou aplikáciou

Tabuľka č. 5: Limitné hodnoty koncentrácie rizikových prvkov v dnových sedimentoch [18]

Prvok	Limitné hodnoty koncentrácie mg/kg sušiny
Meď	1000
Ortuť	10
Olovo	750
Zinok	2500

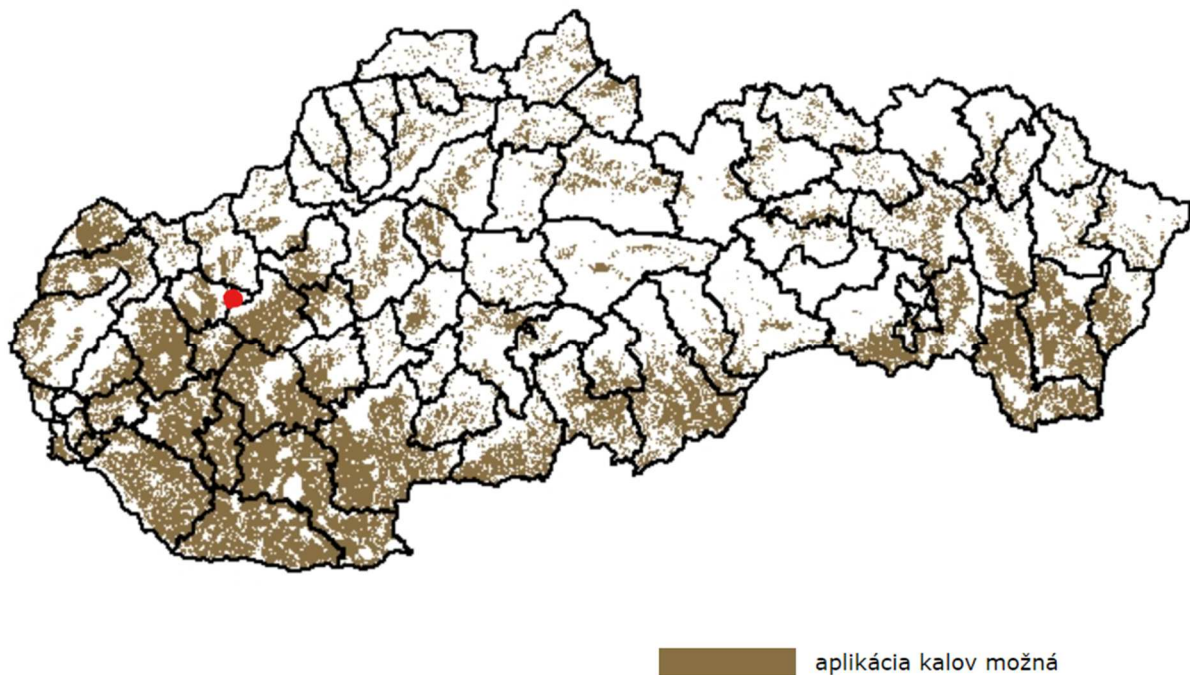
Tabuľka č. 6: Limitné hodnoty koncentrácie rizikových prvkov v pôde [18]

Prvok	Limitné hodnoty pre pôdu mg/kg sušiny	
	pH 5-6	pH > 6
Meď	20	50
Ortuť	0,1	0,5
Olovo	70	70
Zinok	60	150

Tabuľka č. 7: Maximum rizikových prvkov v dnových sedimentoch pridaných do pôdy za rok [18]

prvok	Maximum g/ha/r
Meď	3000
Ortuť	30
Olovo	2250
Zinok	7500

Nižšie je mapa Slovenska, na ktorej sú hnedou farbou vyznačené miesta, na ktorých je možná aplikácia dnových sedimentov a kalov do poľnohospodárskej pôdy [19]. Červenou bodkou na mape je vyznačené mesto Piešťany, v okolí ktorého boli odobrané vzorky dnových sedimentov pre túto prácu.



Obrázok č. 3: Oblasti vhodné na aplikáciu dnového sedimentu a kalov do poľnohospodárskej pôdy [19]

2.3.3 Vplyv aplikácie dnových sedimentov na poľnohospodárske a lesné pôdy

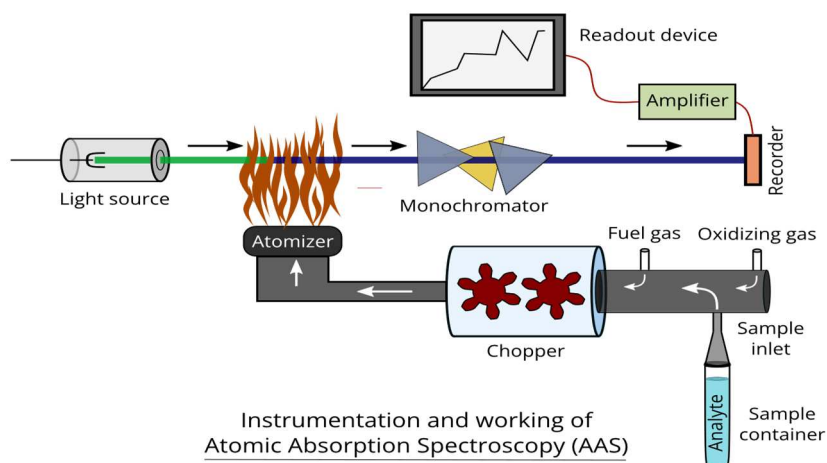
Projekt na aplikáciu čistiarenskeho kalu alebo dnových sedimentov do lesnej a poľnohospodárskej pôdy je neodlúčiteľnou súčasťou Zmluvy o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy medzi producentom kalov či sedimentov a užívateľom pôdy. Producenti aj užívatelia majú svoje povinnosti a práva týkajúce sa zaobchádzania a aplikácie kalov a sedimentov do pôdy a sú uvedené v Zákone č. 188/2003 a v doplnení zákona č. 223/2001 [20].

Pod poľnohospodárskou pôdou sa myslí orná pôda, ovocné sady, trvalé trávnaté porasty, záhrady, vinohrady a chmeľnice. Dnové sedimenty sú schopné poskytnúť biologicky aktívne látky, uhlíkaté a dusíkaté látky, fosfor a vápnik. Sedimenty obsahujú rôzny pomer týchto látok. Najvýhodnejší pomer je C:N, 18:1 a sušina obsahujúca okolo 1-7 % dusíka, 2-3 % draslíka a 1-4 % fosforu. Kvôli obsahu ťažkých kovov a nepriaznivých organických látok, ako polychlórované bifenyly, polycyklické aromatické uhl'ovodíky či nepolárne extrahovateľné látky, hrozí znečistenie pôdy. Znečistenie hrozí taktiež z biologickej zložky sedimentu najmä baktérií *salmonella* či rôznych vírusov. Pokiaľ sú dnové sedimenty použité ako hnojivá, môže nastať nedostatok alebo prebytok iných prvkov potrebných na rast rastlín. Je to spôsobené pomerom C:N, kedy nesprávne vypočítaná dávka dokáže spôsobiť ujmu. Pri vyplavení pôdy bohatej na ľahko prístupný fosfor môže dôjsť k nepriaznivej eutrofizácii vôd. Eutrofizácia je krátkodobý nepriaznivý efekt a dá sa odstrániť neaplikovaním dnového sedimentu do pôdy. Dlhodobé nepriaznivé účinky sú spôsobené akumuláciou a nedegradabilitou ťažkých kovov v pôde či rozkladom organických látok. Ťažké kovy sa akumulujú najmä v hĺbke koreňového priestoru plodín, čím je ich akumulácia pre rastliny pomerne jednoduchá. Kyslosť, piesočnatosť a nízky obsah organických látok v pôde sú faktory ktoré uľahčujú mobilitu ťažkých kovov. Najľahšie kumuluje ťažké kovy listová zelenina a krmoviny, a najmenej ovocie. Dlhodobá

aplikácia menšieho množstva dnových sedimentov sa javí ako viacej nebezpečná ako aplikácia väčšieho množstva po kratšie obdobie. Organické látky sú ale schopné zlepšiť chemické, fyzikálne a biologické vlastnosti pôdy, ako napríklad vodný režim. Znižuje sa tak strata menších úrodných častíc a živín na povrchu. Preto je potrebná dôkladná analýza dnových sedimentov a samotnej pôdy pred aplikáciou podľa zákona č. 188/2003 v akreditovaných laboratóriách. Dnový sediment nám nedokáže nahradiť regulárne hnojenie [20].

Podľa zákona č. 188/2003 sa dnový sediment aplikuje do pôdy pomocou rozmetadiel organických hnojív, alebo sa aplikuje rovnomerná vrstva priamo na pôdu. Potrebne sú aglomeračné opatrenia hneď po aplikácii dnového sedimentu na pôdu. Je potrebné dobré premiešanie sedimentu s pôdou, a to zaorávaním do hĺbky približne 0,25-0,30 m a homogenizáciu pomocou diskových brán. Ide o opatrenia na zabránenie strát živín a dusíka [20].

2.4 Stanovenie pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie



Obrázok č. 4: Prístrojové vybavenie a pochod AAS [21]

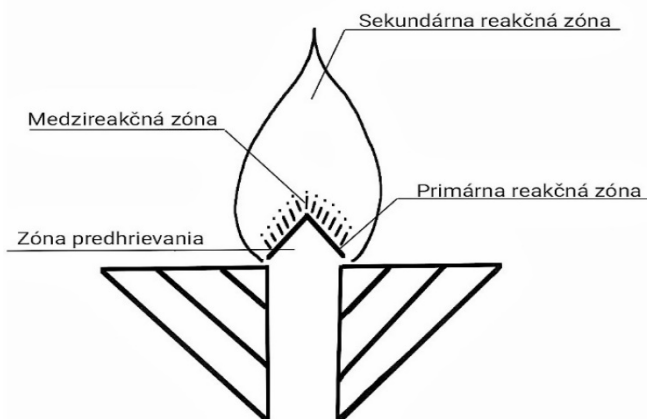
Atómová absorpčná spektrometria je jedna z najviac využívaných metód v analytickej chémii. Dá sa ňou určiť viac ako 60 prvkov v plynom stave. Funguje vďaka schopnosti rôznych atómov absorbovať rôzne fotóny s určitou energiou a žiarením o konkrétnej vlnovej dĺžke. Množstvo absorbovaných fotónov je priamo úmerné množstvu stanovovaných prvkov. Počas absorpcie nastáva prechod elektrónov do inej energetickej hladiny, takzvaná excitácia. Excitácia môže byť vyvolaná elektromagnetickým žiarením, elektrickým výbojom či zvýšením teploty. Na excitáciu je najlepšie použiť žiarenie práve takého prvku aký chceme stanoviť. To z dôvodu úzkeho spektrálneho intervalu absorbovaného žiarenia, na ktorý je potrebné emitovať vysokú žiarivú energiu. Ide o interval od 0,0005 nm do 0,005 nm. Výsledné hodnoty vzoriek sú porovnávané s hodnotami štandardov pomocou kalibračnej krivky. Pokiaľ bude šírka emisnej čiary niekoľkokrát menšia ako šírka absorpčnej, dosiahneme tak lineárnu kalibračnú krivku [22].

Atómový absorpčný spektrometer je zložený z niekoľkých častí. Zdroj žiarenia je tvorený zväčša výbojkou s dutou katódou alebo bezelektrodovou výbojkou. Atomizátor premieňa prvok vo vzorke na paru. Môže to byť plameň alebo elektrotermický atomizátor. Na základe toho aký atomizátor použijeme, rozdelujeme atómovú absorpčnú spektrometriu na plameňovú

alebo s elektrotermickou atomizáciou. Obe metódy sú vhodné na určovanie prvkov v prchavých zlúčeninách. Žiarenie prechádza cez optickú sústavu, ktorá ho nasmeruje do atomizátoru s voľnými atómami. Monochromátorom prechádza iba neabsorbovaný podiel, ktorý neobsahuje žiarenie pozadia. Pozad'ové žiarenie môže byť spôsobené napríklad odrazom zo stien grafitového atomizátoru. Preto existujú odlišné výšky štrbín monochromátorov na základe zvolenej metódy. Napokon žiarenie dopadá na detektor a zariadenie, ktoré vyhodnotí výsledky merania [22].

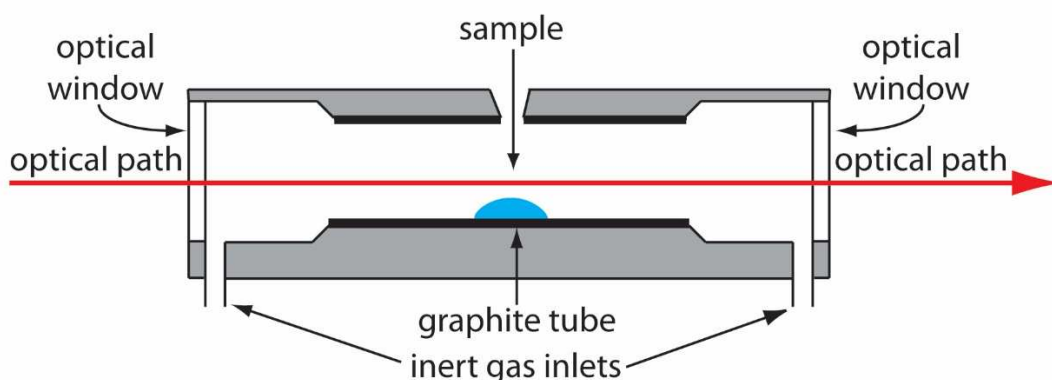
2.4.1 Atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou

Na atomizáciu vzorky sa využíva plameň. Vzorka je premenená na aerosól pomocou rozprašovacej komory a zahml'ovača. Zmes oxidovadla a paliva je nasmerovaná do atomizátoru. Ako palivo sa najčastejšie používa acetylén, ako oxidovadlo je to vzduch či oxid dusný. Reakcia medzi týmito dvomi zložkami sa nazýva horenie. Teplota plameňa sa pohybuje od 2200 – 3100 °C a je možná jej regulácia zmenou pomeru paliva a oxidovadla. Plameň môžeme rozdeliť na stechiometrický, kde ani palivo ani oxidant nie sú v nadbytku. Palivovo bohatý plameň má v nadbytku palivo a chudobný plameň zase oxidovadlo. Plameň má určitú štruktúru na základe ktorej vieme určiť aké reakcie prebiehajú v daných častiach. Zóna predhrievania slúži na zahriatie plynov na zápalnú teplotu. Primárna reakčná zóna má veľkosť na základe množstva dodaného paliva. Tvoria sa v nej radikály a odparuje sa rozpúšťadlo. Medzireakčná zóna je úzka a vznikajú tu redukčné radikály spolu s molekulami, ako oxid uhoľnatý, kyanid, vodík, uhlík a pod. Je to najhorúcejšia časť plameňa. Sekundárna reakčná zóna na vrchu plameňa má oxidačnú povahu a tvorí oxidačné radikály spolu s molekulami, ako kyslík, oxid dusný či hydroxid. Nastáva difúzne horenie a spaľuje sa zvyšok palivovej zmesi. Niektoré analyty, ako napríklad alkalické kovy, sú viac ionizovateľné ako iné prvky, ktoré sú zle ionizované a budú tvoriť skôr stabilné oxidy. Takéto prvky nazývame žiaruvzdorné. Pre žiaruvzdorné prvky je výhodnejšie použiť zmes s oxidom dusným, pretože tvorí plameň o vyššej teplote alebo palivovo bohatý plameň, ktorý tvorí viac redukčné prostredie. Táto technológia je rozšírená a relatívne lacná oproti iným. Jej nevýhodami sú nepresná atomizácia, dráha lúču dokáže spôsobiť zníženie citlivosti zariadenia a taktiež zadržiavanie analytu. Plameňová AAS vyžaduje väčšie množstvo vzorky (rádovo ml) k analýze a približne iba 2 % z nej sa dostanú do plameňa. Atómy sú v optickej dráhe prístroja len krátky čas 4 – 10 s [22– 25].



Obrázok č. 5: Zóny plameňa podľa [22]

2.4.2 Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou



Obrázok č. 6: vnútro elektrotermického atomizéru [26]

Na atomizáciu vzorky je použitý veľký elektrický prúd, ktorý prechádza cez tepelné teleso a zohrieva ho na požadovanú teplotu. Existujú rôzne atomizátory na základe rozdielnej konštrukcie, výrobného materiálu, maximálnej teploty či spôsobu a rýchlosti ohrevu. Najviac využívaný ohrev atomizátoru je odporový, no môže byť aj indukčný či kapacitný. Vzorka je umiestnená na atomizátor alebo priamo do atomizátoru. Teplota sa dá nastaviť vďaka kontrole prúdu teplotným programom. Teplotný program pozostáva zo štyroch hlavných krokov. Prvé je odparené rozpúšťadlo. Následne nastáva predbežná úprava alebo takzvané spopolnenie, čo spôsobuje oxidáciu organickej zložky a odstránenie prchavých zložiek vo vzorke. Ďalej prebieha atomizácia samotného analytu a na záver dochádza k procesu čistenia zvyškov vo vzorke. Najviac používaný ohrevný prvok je grafitová trubička, do ktorej sa nanáša vzorka. Maximálna výhrevná teplota je okolo 3000 °C. Grafitová trubička je neustále obmývaná inertným plynom ako napríklad argón. Tento plyn ochraňuje grafitový materiál pred oxidáciou počas atomizácie a zároveň poskytuje inertné prostredie pre analyt. Výrazne znižuje vznik žiaruvzdorných oxidov. Táto technológia je výhodnejšia oproti plameňovej AAS v tom, že analyt sa vnáša do trubičky a nie do rozprašovacej komory. To spôsobí atomizáciu celej vzorky a udržanie atómov v optickej dráhe prístroja po dlhší čas. Preto má lepšiu citlivosť a detekčné limity oproti plameňovej AAS. Spotreba vzorky na analýzu je taktiež menšia, okolo 20 – 40 μl . Nevýhodou elektrotermickej AAS je dlhšia doba analýzy. Problém môže nastať so starnutím stien a pece prístroja. Starnutie nastáva kvôli opakovaniu a nedostatočnému odstráneniu vzorky v poslednom kroku. Odparovaním rozpúšťadla v peci sa tvoria kryštáliky soli, ktoré počas spopolňovania vyvrhujú materiál z pece do okolia. Prevenciou sú rozprašovacie systémy. Systém má za úlohu rozprášiť vzorku v dostatočne tenkej vrstve po čo najväčšej ploche povrchu. Kvôli procesom prebiehajúcim v peci sa znižuje presnosť (5 – 10 %) a reprodukovateľnosť oproti plameňovej AAS (< 1 %). Celkovo sa dá ale tvrdiť, že výhody väčšej citlivosti a schopnosť analýzy veľmi malého množstva vzorky posúvajú možnosti AAS technológií [22–25].

2.4.3 Detekcia studených pár ortuti atómovou absorpciou

Je to primárna technológia na stanovovanie ortuti. Väčšina prístrojov na studené pary má peristaltické čerpadlo, ktoré prenáša analyt a chlorid cínatý do separátora kvapaliny a plynu. V kyslom roztoku je iónová ortuť redukovaná cínatými iónmi. Do kvapalnej zmesi je privedený

inertný plyn, zväčša argón, alebo suchý a čistý vzduch či dusík. Tak sa uvoľnia ortuťové pary a sú ďalej unášané plynom cez sušič do optickej cely prístroja. Nastáva absorpcia a zaznamenáva sa prechodný signál. Ortuť bude absorbovať svetlo o vlnovej dĺžke 253,7 nm. Použitím tohto princípu spolu so softwarom v prístroji určíme množstvo ortuti v analyte. Výsledky môžu byť ovplyvnené druhom a koncentráciou kyselín použitých na redukciu, formou ortuti vo vzorke či inými činidlami a zložkami matrice. Vzorke obsahujúce organicky viazanú ortuť sa podrobujú kyselinovým rozkladom. Moderné systémy studených pár sú citlivejšie, automatizovanejšie, rýchlejšie, lacnejšie a skladnejšie oproti pôvodným plameňovým spektrometrom s nástavcami na studené pary. Prístroj poskytuje stopové až ultrastopové detekčné limity ng/l. Dĺžka analýzy je v rozmedzí 1 – 3 minúty [27, 28].

3 CIEĽ PRÁCE

Oboznámiť sa s problematikou vybraných ťažkých kovov v riečnom sedimente a s možnou aplikáciou sedimentov do poľnohospodárskej, a lesnej pôdy podľa momentálne platných zákonov. Správne odobranie sedimentu. Analýza pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie. Následné vyhodnotenie koncentrácie daných ťažkých kovov vo vzorkách sedimentu. Porovnanie výsledkov s platnou Slovenskou legislatívou.

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 Spolupráca

Experimentálna časť bola nameraná vďaka Slovenskému vodohospodárskemu podniku v Piešťanoch. Prebiehala pod dohľadom Ing. Martiny Paulovičovej, Ing. Rastislava Slabého a Biancy Sedlákovej.

4.2 Použité laboratórne pomôcky pri odbere a zaobchádzaní so vzorkami

Sklenené uzatváracie nádoby o veľkosti 0,5 l

Odparovacie misky

Porcelánová trecia miska

Laboratórne lyžice

Exsikátor

Automatická pipeta 100 – 1 000 μ l

Kadičky 10 ml – 100 ml

Odmerné banky 100 ml

Prachovnice a reagenčné fľašky

Nádoby z plastu na uskladnenie

Plastová striekačka

4.3 Použité prístroje pri zaobchádzaní so vzorkami

Chladnička na uskladnenie sedimentov a chemikálii

Analytické váhy Kern AES - C / AEJ - CM

Žihacia laboratórna pec Nabertherm

Demineralizátor IWA - 20 a DIWA - 10 od WATEK s.r.o.

Sušička: High Performance Microwave Digestion System ETHOS™ UP

Atómový absorpčný spektrometer: Varian SpectrAA 200

Atómový absorpčný spektrometer: Thermo Ice 3000

Atómová absorpcia za studena: CVAA:QuickTrace® M-7600 CVAA Mercury Analyzer

Automatický vzorkovač: CETAC™ Autosamplers ASX-260

4.4 Použité chemikálie

Lúčavka kráľovská ($\text{NO}_3:\text{HCl}$ v pomere 1:3)

HNO_3 – kyselina dusičná 64%-70%

HCl – kyselina chlorovodíková 35%- 37%

Demineralizovaná voda

Štandardné roztoky kovov ASTASOL® (Analytika s.r.o) o koncentrácii $1000,0 \pm 0,2$ mg/l

Zmesný roztok ASTASOL® o koncentrácii $100,0 \pm 0,2$ mg/l

Certifikované referenčné materiály a referenčné materiály kovov ASTASOL®

Matricový modifikátor pre Pb je roztok Mg + PO_4

Stabilizátor Hg zložený z 4,5 ml HNO_3 a 0,5 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

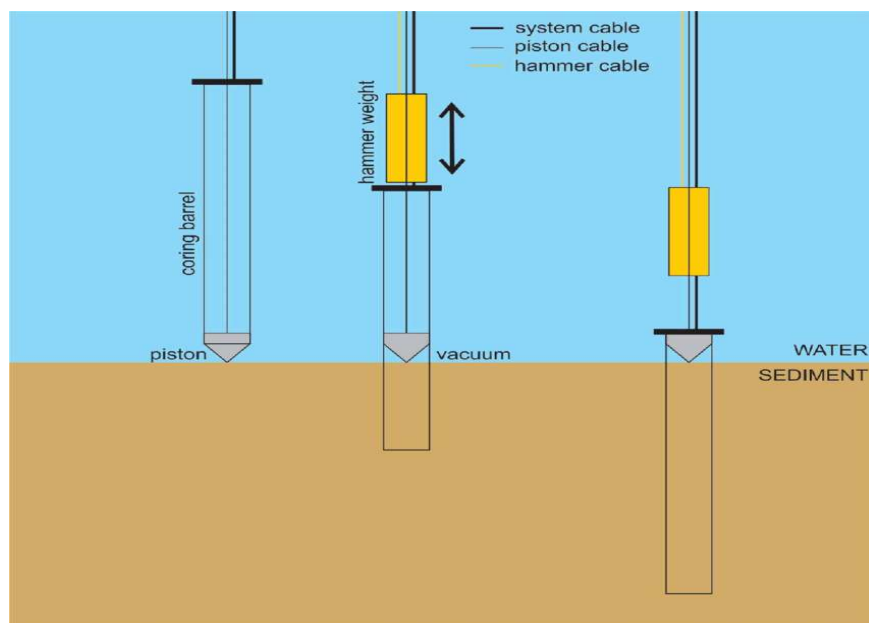
Zriaďovací roztok je 7% HCl

Oplachová voda zložená z 20 ml HCl , 40 ml HNO_3 a demi vody. Objem 2000 ml.

4.5 Odber vzoriek a úprava sedimentov

Odber vzoriek sedimentov je najdôležitejšia časť celého procesu zisťovania obsahu daných vzoriek. Pokiaľ by nastala nejaká chyba pri odbere, či už by išlo o kontaminovanie, poškodené či nevhodné náradie alebo zamenenie vzoriek, všetky testy vykonané na zistenie obsahu by boli skompromitované. Na odber sa používajú polyetylénové alebo sklenené vzorkovnice, jadrový vzorkovač, pokiaľ by to podmienky dovoľovali, môže byť použitá lopatka alebo rýľ. Na úpravu vzoriek sa používa sitovacie zariadenie so sitami o požadovanej veľkosti a laboratórna sušiareň. Na mieste sa zaznačujú tieto údaje: číslo vzorky, čas odberu, opis miesta odberu, presná poloha odberu, teplota vzduchu a vody, hĺbka odberu, popis vzorky, farba a zápach vzorky, druh vzorkovnice a konzervácia vzorky. Počas prepravy by mala byť vzorka v priestore ideálne pri teplote $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ s tým, že nie vždy sú tieto podmienky možné [29].

Odber vzoriek sedimentov začína výberom miesta odberu. Podľa dostupnosti a povahy sedimentu vyberieme zariadenie, s ktorým sediment budeme odoberať. Najčastejšie sa používa jadrový vzorkovač s piestom. Najskôr sa zistí hĺbka vody a podľa toho sa pripojí dostatočné množstvo predlžovacích tyčí. Jadrová hlavica je potom zabáraná do sedimentu a súčasne je vytláčaný piest. To spôsobí zníženie tlaku a sediment sa tak jednoduchšie odoberá. Pri výbere je trubica vo vodorovnej polohe, poprípade sa použije kryt, aby sediment ostal v trubici, a nevypadol. Pomocou piestu sa vytlačí sediment do predom pripravených vzorkovníc. Pri odbere väčšieho množstva sa vzorka upraví na mieste pomocou kvartérneho delenia. Častice väčšie ako 5nm musia byť odstránené. Pred ďalšou úpravou sa vzorka zhomogenizuje premiešaním [29].



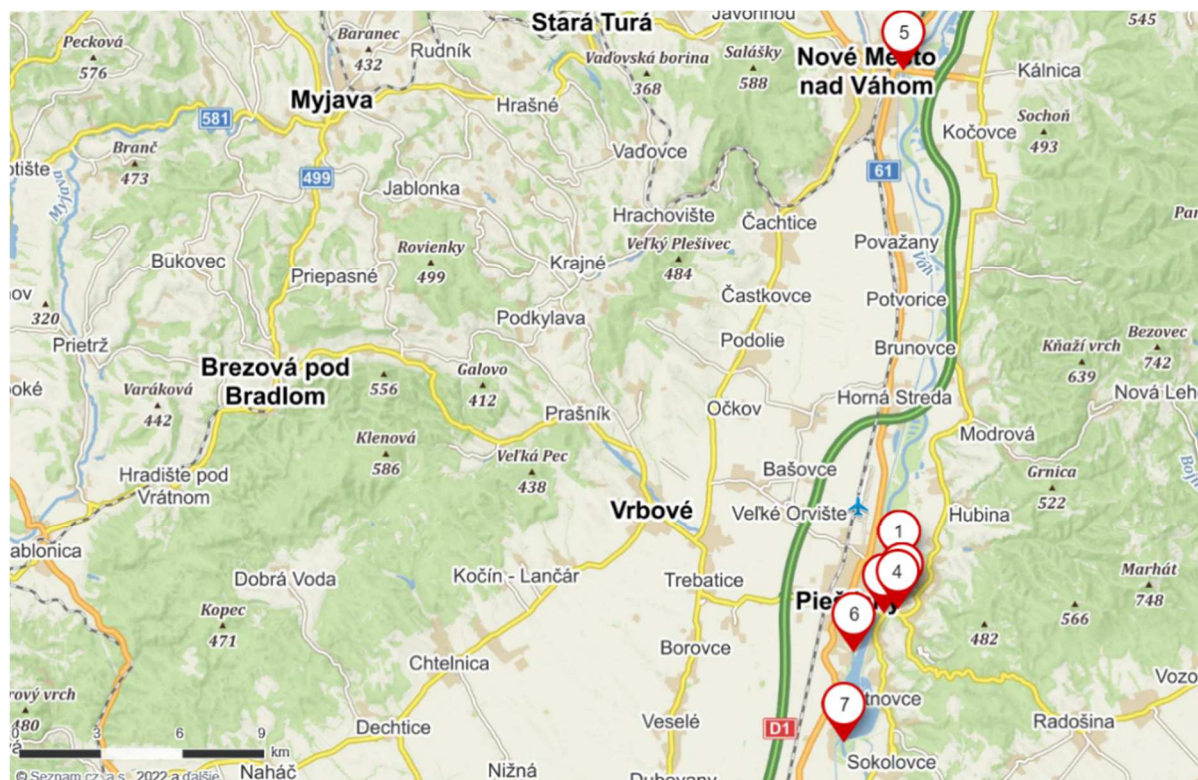
Obrázok č. 7: Jadrový piestový vzorkovač [30]

Vzorky sedimentu boli odobrané z Mŕtveho ramena rieky Váh a rieky Váh v blízkosti mesta Piešťany. Spolu bolo odobraných sedem vzoriek. Mŕtve rameno bolo rozdelené na štyri časti a rieka Váh na tri časti. Miesta odberu boli vybrané na základe textúry sedimentu, prístupnosti odberového miesta, prúdu rieky, predpokladaného antropogénneho znečistenia, výskytu

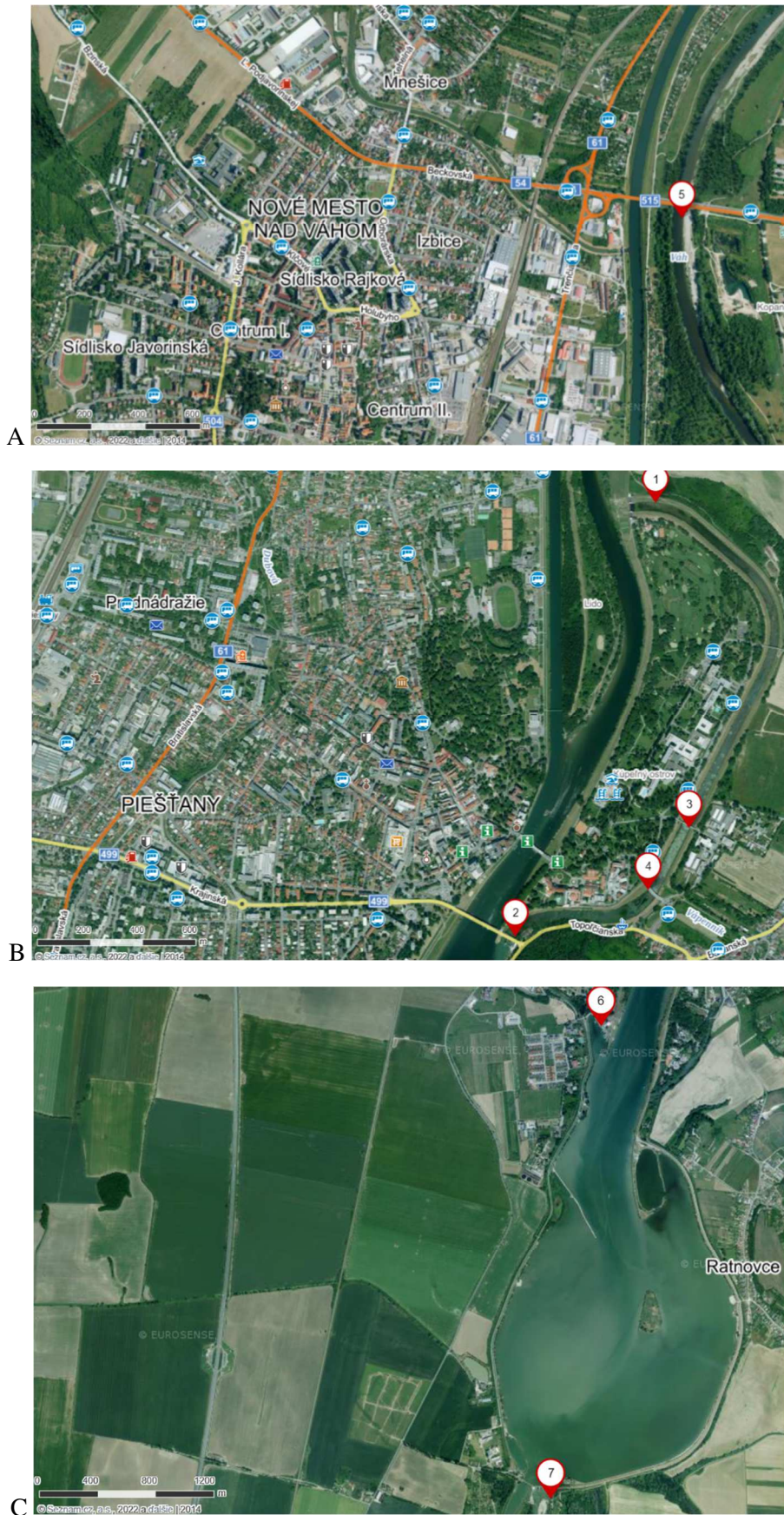
živočíchov a vegetácie. Vzorky boli odobrané mesiacoch júl a august počas slnečných dní pri teplote od 20 – 25 °C a v hodinách medzi 13:00 – 15:00. Hĺbka odberu sa líšila na základe miesta odberu. Vzorky 1 – 4 boli odobrané z hĺbky 30 – 50 cm, vzorky 5 a 7 z hĺbky 10 – 20 cm a v vzorka 6 z hĺbky 2 m od povrchu vodnej hladiny. Všetky vzorky boli bahnovej štruktúry, s výnimkou vzorky 5, ktorá bola piesočného charakteru. Prekvapivo, každá vzorka mala iné sfarbenie a pach, aj napriek podobnej textúre.

Tabuľka č. 8: Miesta odberu vzoriek sedimentov

Vzorka	Úsek	Miesto	GPS súradnice	
			Zemepisná šírka	Zemepisná dĺžka
1	Mŕtve rameno Váhu Ľavý breh	Piešťany	48°35'58.2"N	17°50'46.8"E
2	Mŕtve rameno Váhu Ľavý breh	Piešťany	48°35'06.6"N	17°50'20.8"E
3	Mŕtve rameno Váhu Ľavý breh	Piešťany	48°35'19.5"N	17°50'52.8"E
4	Mŕtve rameno Váhu Pravý breh	Banka	48°35'12.1"N	17°50'45.4"E
5	Rieka Váh Ľavý breh	Nové Mesto nad Váhom	48°45'48.2"N	17°49'26.6"E
6	Zátoka Váhu Ľavý breh	Piešťany	48°34'20.3"N	17°49'26.6"E
7	Priehrada Váhu Ľavý breh	Piešťany	48°32'35.3"N	17°49'09.8"E



Obrázok č. 8: Mapa miest odberov vzoriek sedimentov [31]



Obrázok č. 9(A,B,C): Detailnejší lietadlový pohľad na všetky odberové miesta vzoriek sedimentov [31]

4.5.1 Pravidlá odberu a predúprava sedimentov

Odber sedimentov je praktizovaný na základne noriem stanovených Slovenskou republikou. STN EN: Slovenské technické normy a Európske normy.

Konkrétne normy na správny odber vzoriek sedimentov sú:

- STN EN 150 5667-1: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1: Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek [32].
- STN EN 150 5667-12: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 12: Pokyny na odber vzoriek dnových sedimentov z riek, jazier a estuárií [33].
- STN EN 150 5667-15: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 15: Pokyny na konzerváciu vzoriek kalov a sedimentov a manipuláciu s nimi [34].
- STN EN 13657: Charakterizácia odpadov. Mineralizácia na následné stanovenie prvkov rozpustných v lúčavke kráľovskej [35].

4.6 Použité laboratórne postupy práce

Pri zisťovaní kvantity prvkov v sedimentoch boli použité štandardné pracovné postupy práce, ktoré boli vypracované a schválené Slovenským vodohospodárskym podnikom. Postupy práce sú vytvorené pre dané prvky a prístroje, tak aby boli čo najviac efektívne. Z dôvodu napredovania technológií a nových objavov sa postupy práce môžu časom upravovať.

4.6.1 Stanovenie sušiny a organického podielu

Pomocou gravimetrie sa stanovuje sušina a organický podiel sedimentu. Normy použité na stanovenie: STN EN 12880 pre sušinu a STN EN 15169 pre organický podiel [36, 37]. Ďalšie použité normy sú uvedené vyššie [33, 34]. Rozsah metódy je pre stanovenie sušiny aj organického podielu 1-100 % a s neistotou 5 %. Hodnota LOD je 0,07 % a LOQ je 0,68 %. Medzi rušivé vplyvy patrí vysoký obsah tuhých látok a sedimenty s vysokým obsahom vody. Tuhé látky vo vzorke je potrebné miešať sklenenou tyčinkou v priebehu sušenia. Obsah vody vieme zmenšiť vďaka odparovaniu vzoriek vo vodnom kúpeli a následnom sušení [38].

Odparovacie misky boli sušené pri 105 °C v sušiarne. Po ochladení v exsikátore boli misky zvážené a očíslované. Na váženie boli použité päťmiestne analytické váhy. Do misiek bol navážený sediment o hmotnosti okolo 10 g, s presnosťou na 5 desatinných miest. Navážené vzorky boli sušené po dobu 3 hodín. Pred ďalším sušením boli vzorky odložené v exsikátore, aby vychladli a neabsorbovali žiadnu vzdušnú vlhkosť. Následne boli vzorky odvážené a znova vložené do sušiarne na hodinu. Opäť boli vzorky nechane vychladnúť v exsikátore a potom bola zaznamenaná hmotnosť. Sušené boli pri teplote od 90 – 105 °C. Pokiaľ by vzorky nespĺňali definíciu konštantnej hmotnosti, boli by opäť vložené do sušiarne. Potom nasledovalo žihanie, ktoré bolo taktiež zopakované 2x po dobu 1 hodiny pri teplote od 525 – 575 °C. Chladenie a meranie hmotnosti je prevádzané 2x rovnako ako pri sušení. Všetky namerané hmotnosti boli zapisované pre výpočet sušiny a organického podielu [38].

4.6.2 Sušina a organický podiel vo vzorkách sedimentov

V tabuľke sa nachádzajú hodnoty hmotností misiek a sedimentov, ktoré boli navážené pred sušením, počas sušenia a po sušení a žíhaní. Výsledné hodnoty boli použité vo výpočtoch sušiny, organického podielu a podielu vody v percentách.

Tabuľka č. 9: Navážky sedimentov v gramoch

m (g)	Miska	so sedimentom	1.sušenie	2.sušenie	1.žíhanie	2.žíhanie
1	75,9521	85,6146	85,6146	85,5255	85,0895	85,0798
2	77,1363	87,1825	87,1825	86,1034	85,8256	85,8175
3	67,0709	77,3331	77,3331	74,9949	74,8865	74,8819
4	74,6463	84,4276	84,4276	82,1741	81,9233	81,9187
5	79,6909	89,5413	88,0228	88,0224	87,9779	87,9196
6	63,5160	73,2612	66,5594	66,5303	66,2481	66,2345
7	66,3103	76,4321	69,0107	68,9855	68,6133	68,6008

Výpočet sušiny a organického podielu bol vykonaný podľa vzorcov z materiálu [38] :

m_{cs} – 2. sušenie

m_{as} – miska

m_{bs} – miska so sedimentom

$m_{cž}$ – 2. žíhanie

f – prepočítavací koeficient (100 pre vyjadrenie výsledkov v % a 1000 pre vyjadrenie v g/kg)

w_{dr} – obsah sušiny (koncentrácia celkových látok, dry residue)

w_w – obsah vody vo vzorke

w_{LOI} – obsah organického podielu (strata žíhaním, lost on ignition)

$$w_{dr} = \frac{m_{cs} - m_{as}}{m_{bs} - m_{as}} \cdot f$$

$$w_w = \frac{(m_{bs} - m_{cs})}{(m_{bs} - m_{as})} \cdot f$$

$$w_{LOI} = \frac{m_{bs} - m_{cž}}{m_{bs} - m_{as}} \cdot 100$$

V tabuľke sú uvedené vypočítané hodnoty sušiny, podiel vody a organický podiel v percentách. Hodnoty boli vypočítané podľa vzorcov uvedených vyššie.

Tabuľka č. 10: Percentuálny podiel sušiny, vody a organického podielu

%	Sušina	Podiel vody	Organický podiel
1	99,08	0,92	4,66
2	89,26	10,74	3,19
3	77,22	22,78	1,43
4	76,96	23,04	3,39
5	84,58	15,42	1,23
6	30,93	69,07	9,81
7	26,43	73,57	14,38

4.6.3 Mineralizácia

Na určenie obsahu vybraných prvkov vo vzorkách sedimentov musia byť sedimenty najskôr zmineralizované. Mineralizácia prebieha v mikrovlnnej peci. Použité normy sú spomenuté vyššie [33–35]. Pre najlepšie výsledky by mali byť vzorky sedimentov skladované vo vzduchotesnej nádobe, v tme, po dobu jedného mesiaca pri teplote 0 °C – 5 °C [39].

Proces začína pri sušení a zhomogenizovaní vzoriek sedimentov. Mohli byť použité vysušené vzorky sedimentov z určovania sušiny a organického podielu. Homogenizácia bola prevedená ručne pomocou mažiara. Každá vzorka sedimentu bola rozdrvená na čo najjemnejší prášok. Následne boli takto upravené vzorky navážené v reakčných nádobách na hmotnosť od 0,2 – 0,3 g a s presnosťou na 0,001 g. Do každej reakčnej nádoby boli pridané 2 ml kyseliny dusičnej a 6 ml kyseliny chlorovodíkovej, čo tvorí lúčavku kráľovskú. Reakčná zmes bola doplnená 2 ml demineralizovanej vody na celkový objem 10 ml. Nádoby boli dôkladne uzatvorené a správne vložené do rotoru mikrovlnnej peci. Jedna nádoba má špeciálny uzáver s čidlom na meranie teploty v peci. Po rovnomernom vložení všetkých nádob do pece bol spustený extrakčný program. Počas procesu extrakcie sa v nádobách vytvorí pretlak, preto sa rotor a nádoby musia pred otvorením ochladiť na laboratórnu teplotu 20 – 25 °C. Po ochladení je možné pec otvoriť. Pretože pri otváraní reakčných nádob dochádza k vypusteniu škodlivých pár z lúčavky kráľovskej je potrebné, aby bol zapnutý digester a postupovalo sa opatrne. Vzorka bola ponechaná v klúde pár minút, aby sa usadila. Následne bola odliata do 100 ml nádoby a doplnená demineralizovanou vodou na daný objem [39].

V tabuľke nižšie sú uvedené hmotnosti vysušených a zhomogenizovaných vzoriek, ktoré boli použité na mineralizáciu a vo výpočtoch pre jednotlivé vzorky prvkov.

Tabuľka č. 11: Hmotnosť vzoriek pre mineralizáciu v gramoch

Vzorka	1	2	3	4	5	6	7
m (g)	0,2529	0,2503	0,2506	0,2503	0,2523	0,2530	0,2573

Tabuľka č. 12: Mineralizačný program

Program	Čas (min)	Teplota (°C)	Výkon (kW)
Ohrev	18	25 – 200	1,6
Mineralizácia	8	200	1,6
Ochladenie	10	200 – 48	0,8



Obrázok č. 10: Vysokovýkonná mikrovlnná rúra od ETHOS UP [40]

4.6.4 Stanovenie zinku a medi atomizáciou v plameni

V práci bola využitá atomizácia plameňom. Daný pracovný postup je možné použiť na stanovenie Zn, Cu, Fe a Mn v podzemných, povrchových a odpadových vodách. Norma pre stanovenie Cu a Zn: STN ISO 8288 A [41]. Hodnoty LOQ: Cu 0,016 mg/l a Zn 0,005 mg/l. Kalibračné rozsahy: Cu 0,016-1,00 mg/l a Zn 0,005-1,00 mg/l. Vysoký obsah organických látok môže mať rušivý vplyv. Odstráni sa deutériovou lampou [42].

Na stanovenie bol použitý spektrometer Varian Specter AA 200 a software Specter. Na kalibráciu boli použité roztoky s koncentráciou Cu a Zn o 0,100 - 10,0 mg/l. Pred začiatkom merania bolo potrebné zvoliť správnu metódu v software, vložiť katódovú lampu pre príslušný kov a optimalizovať optickú dráhu lúča lampy. Pre Cu je vlnová dĺžka λ 324,7 nm a pre Zn λ 213,9 nm. Taktiež bolo treba skontrolovať, či je otvorený redukčný ventil na acetylénovej nádobe, a či je zapnuté odsávanie a kompresor. V závere bol zapnutý plameň. Štandardné roztoky spolu s mernými vzorkami boli zoradené podľa označenia na nádobách a bolo spustené meranie. Merné vzorky boli dopredu pripravené mineralizáty. Kalibráciu spracovával samotný software prístroja. Prístroj udával poradie merania. Najskôr sa namerala kalibračná krivka a potom samotné vzorky. Prístroj oznámil, keď domeral poslednú vzorku a automaticky

vyhodnotil kalibračnú krivku. Kontrola počas merania bola prevádzaná pomocou CRM a RM, a to po zmeraní každej sady vzoriek [42].

4.6.5 Stanovenie olova pomocou atomizácie v grafitovej kyvete

Je to metóda AAS tak ako pri stanovovaní Cu a Zn. Rozdiel je však v prevedení metódy. Daný pracovný postup je možné použiť na stanovenie ďalších prvkov, ako napr. Ni, Cr, Cd, Co, As a mnohé ďalšie kovy v podzemných, povrchových a odpadových vodách. Použitá norma na stanovenie Pb: STN ISO 15586 [43]. Hodnota LOQ: 1,0 µg/l Pb a kalibračný rozsah: 1,0 – 40,0 µg/l Pb. Detekčný limit: 0,5 µg/l Pb. Pomocou matricových modifikátorov sme schopní odstrániť rušivé vplyvy a pomocou deutériovej lampy spravíme korekciu pozadia [44].

Na stanovenie bol použitý spektrometer Varian Specter AA 200 a Thermo Ice 3000. Atomizačné zariadenie grafitovej kyvety Varian GTA 100 a Thermo s autosamplerom. Matricový modifikátor pre Pb je roztok Mg + PO₄. Príprava matrice: 0,84 g MgCl₂·6H₂O a 5,34 g (NH₄)₃PO₄·3H₂O boli rozpustené v 200 ml odmerke. Bolo pridaných 0,5 ml HNO₃ na vytvorenie roztoku o objeme 100 ml. Pred začiatkom merania bolo potrebné zapnúť všetky prístroje a zvoliť správny program v software. Ďalej bola vložená katódová lampa pre daný kov do optickej časti prístroja. Pre Pb je vlnová dĺžka λ 283,3 nm. Dráhu lúča lampy bolo treba zoptimalizovať. Taktiež bola potrebná kontrola redukčného ventilu dusíkovej nádoby a ventilu prípojky chladiacej vody, spustenie samotného chladiaceho zariadenia, správne zoradenie štandardov, matricových modifikátorov a vzoriek do autosamplera. Nakoniec mohlo byť spustené meranie. Počas merania bolo potrebné kontrolovať fungovanie autosamplera a atomizačného zariadenia. Meranie vzoriek bolo prevádzané viackrát a z výsledkov bola vytvorená štandardná odchýlka merania. Kontrola počas merania bola prevádzaná pomocou CRM a RM, a to po zmeraní každej sady vzoriek. Hodnota relatívnej rozšírenej neistoty pre Pb je 20% [44].

4.6.6 Stanovenie ortuti po redukcii chloridom cínatým

Metóda stanovenia je AAS rovnako ako pri ostatných stanoveniach. Metódu možno tiež použiť na stanovenie Pb v podzemnej, povrchovej a odpadovej vode. Použitá norma na stanovenie Hg: STN EN 1483 [45]. Metóda má rozsah použitia 0,011 µg/l – 1,0 µg/l Hg bez riedenia vzorky. Vyššie koncentrácie vzoriek sú potrebné nariediť. Rozsah neistoty sa líši podľa rozsahu metódy a to pre 0,011 – 0,03 µg/l Hg to je 23% a od 0,03 – 1,0 µg/l Hg to je 15%. Hodnota LOQ: 0,011 µg/l Hg a LOD: 0,006 µg/l Hg. Rušivé vplyvy sú adsorpcia a desorpcia. Pridaním stabilizačného roztoku sa efekt zminimalizuje. V UV oblasti môžu chyby spôsobiť prachové organické častice, ktoré sa mohli dostať do vzoriek z okolia pri prenášaní, riedení či samotnom meraní Hg vo vzorkách. Častice sú schopné absorbovať žiarenie, a tým pozmeniť výsledok merania. Môžu byť odstránené korekciou pozadia [46].

Na stanovenie bol použitý QuickTrace M-7600 a autosampler Cetac ASX-260. Prístroj je určený na meranie Hg v kvapalných vzorkách. Využíva metódu studených pár s dvojlúčovou optikou a Hg excitačnou lampou. Stabilizačný roztok bol tvorený z 2,5 g dichrómanu draselného, rozpusteného v 250 ml HNO₃. Objem bol doplnený na 500 ml demineralizačnou

vodou. Roztok chloridu cínatého bol pripravený z 50 g dihydrátu chloridu cínatého, rozpusteného v 35 ml koncentrovanej HCl. Po 2 minútach bolo pridaných 100 ml demineralizovanej vody a tento proces bol zopakovaný dvakrát. Nakoniec bola pridaná demineralizovaná voda na objem 500 ml. Zásobný roztok 1 tvoril CRM a mal hodnotu $c_{\text{Hg}} = 1000 \text{ mg/l}$. Zásobný roztok 2 bol tvorený z 1 ml zásobného roztoku 1 s pár kvapkami stabilizačného roztoku a bol doplnený zried'ovacím roztokom na objem 100 ml. Roztok je stály po dobu 1 mesiaca s hodnotou $c_{\text{Hg}} = 10 \text{ }\mu\text{g/l}$. Štandardný roztok bol tvorený z 1 ml zásobného roztoku 2 s pár kvapkami stabilizačného roztoku, doplnený zried'ovacím roztokom na objem 100 ml. Má hodnotu $c_{\text{Hg}} = 100 \text{ }\mu\text{g/l}$ a bol pripravený v deň merania. Regulačný diagram (RD) bol tvorený 0,4 ml štandardného roztoku 1 s pár kvapkami stabilizačného roztoku. Bol zriedený zried'ovacím roztokom na objem 100 ml. Pripravovaný bol v deň merania s hodnotou $c_{\text{Hg}} = 0,2 \text{ }\mu\text{g/l}$ [46].

Kalibračné roztoky boli pripravené do 100 ml odmerných baniek z 1 ml stabilizačného roztoku a zo štandardného roztoku, priradeného do každej banky po 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 a 1,0 ml. Banky boli doplnené zried'ovacím roztokom po rysku a dôkladne premiešané. Slepý pokus bol pripravený v 100 ml banke z 1 ml stabilizačného roztoku a doplnený zried'ovacím roztokom po rysku [46].

Prístroj bol pripravený na meranie podľa návodu. Následne bol stabilizovaný 30 minút a potom bola v programe Quick Trace otvorená konkrétna metodika na meranie. Podmienky analýzy, frekvencie, merania kontrolnej vzorky, pozície vzoriek v autosampleri a koncentrácie kalibračných roztokov boli nastavené v okne Method Editor. Počet vzoriek na analýzu a pozícia prvej vzorky bola nastavená v Sequence Wizard. Ďalej bolo stlačené tlačidlo generate sequence a bola uložená nadstavená metóda. Vo worksheete boli zadané čísla a poradie analyzovaných vzoriek. Kalibračné roztoky boli nadávkované do skúmaviek spolu s roztokom na slepý pokus na objem 20 ml. Skúmavky boli umiestnené na miesto pre štandardy. Vzorky boli nadávkované do skúmaviek na objem 10 ml a zoradené podľa poradia zadaného v PC. Program bol spustený pomocou ikony GO. Prístroj meral absorbanciu pri vlnovej dĺžke 253,7 nm. Program vypočítal koncentráciu Pb na základe výšky píku pomocou kalibračnej krivky. Vzorka RD bola analyzovaná s každou sériou merania rovnakým postupom, ako boli zmerané vzorky [46].



Obrázok č. 11: Ultra stopový analyzátor HG Quicktrace M-7600 [27]

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

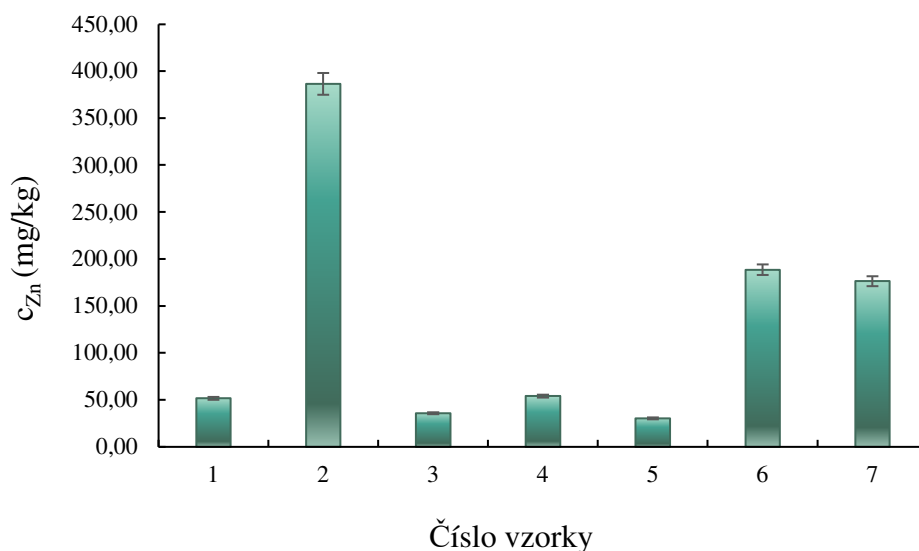
Výsledky práce sú súčasťou bežného monitoringu danej oblasti Slovenským vodohospodárskym podnikom. Žiadna výsledná hodnota obsahu zinku, medi, olova a ortuti neprekročila medznú hodnotu stanovenú Zbierkou zákonov číslo 188/2003 pre konkrétne prvky o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy [18].

5.1 Obsah Zn a Cu vo vzorkách sedimentov

Na zistenie koncentrácie Cu a Zn nebolo potrebné vzorky riediť. Každá vzorka bola zmeraná metódou F-AAS trikrát a následne spriemerovaná na výslednú hodnotu. Šírka štrbiny bola pre Zn 1,0 nm a pre Cu 0,5 nm. Tok vzduchu bol 3,50 l/min a tok acetylénu 1,50 l/min. Prúd Zn lampy bol 6,0 mA a prúd Cu lampy 4,0 mA. Bola zapnutá korekcia pozadia. Výsledné hodnoty koncentrácií sú znázornené v tabuľkách č. 13 a 14. Graficky sú znázornené v obrázkoch č. 12 a 13.

Tabuľka č. 13: Výsledné koncentrácie Zn vo vzorkách

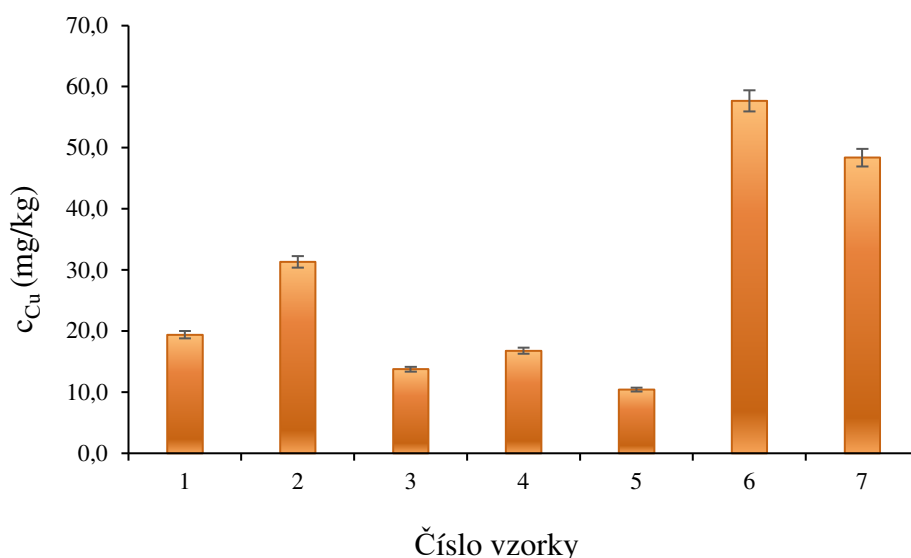
Zn	1	2	3	4	5	6	7
c (mg/l)	0,1311	0,9676	0,0897	0,1356	0,0769	0,4773	0,4543
c _{Zn} (mg/kg)	51,84	386,58	35,79	54,18	30,48	188,66	176,56



Obrázok č. 12: Koncentrácie Zn vo vzorkách

Tabuľka č. 14: Výsledné koncentrácie Cu vo vzorkách

Cu	1	2	3	4	5	6	7
c (mg/l)	0,0491	0,0784	0,0345	0,0421	0,0264	0,1459	0,1245
c_{Cu}(mg/kg)	19,41	31,32	13,77	16,80	10,46	57,67	48,39



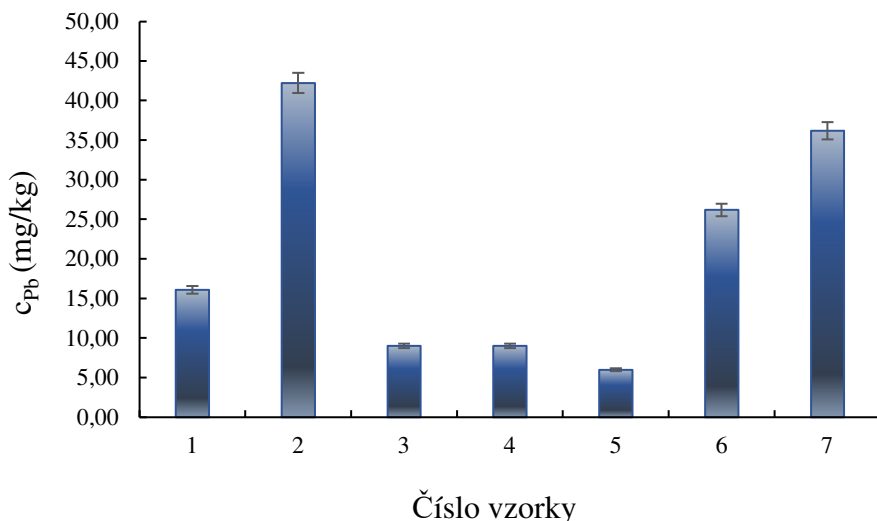
Obrázok č. 13: Koncentrácie Cu vo vzorkách

5.2 Obsah Pb vo vzorkách sedimentov

Vzorky boli riedené podľa potreby nasledovne: vzorka 1 nebola riedená, vzorky 2 – 5 boli zriedené štyrikrát a vzorky 6 – 7 boli zriedené dvakrát. Vo výpočte bola koncentrácia násobená takou hodnotou, akou bola riedená vzorka. Šírka štrbiny bola 0,5 nm. Prúd Pb lampy bol 4,0 mA. Každá vzorka bola zmeraná Et-AAS dva razy po trikrát. Počítačový program spriemeroval namerané tri hodnoty a preto sme meranie opakovali dva razy. Dané dve hodnoty boli znovu spriemerované a následne vložené do vzorca a výsledné hodnoty sú uvedené v tabuľke č. 15 a graficky znázornené v obrázku č. 14.

Tabuľka č. 15: Výsledné koncentrácie Pb vo vzorkách

Pb	1	2	3	4	5	6	7
c (µg/l)	40,675	105,72	22,62	22,60	15,14	66,28	93,12
c_{Pb}(mg/kg)	16,08	42,24	9,03	9,03	6,00	26,20	36,20



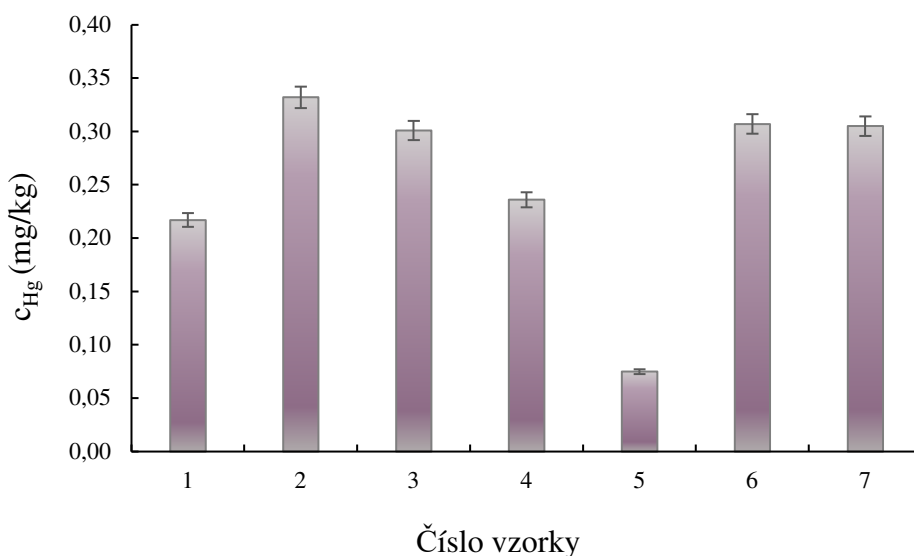
Obrázok č. 14: Koncentrácie Pb vo vzorkách

5.3 Obsah Hg vo vzorkách sedimentov

Vzorky boli riedené v pomere 1:2, čo znamená, že vo výpočte sme násobili každú koncentráciu dvomi. Výsledné hodnoty sú uvedené v tabuľke č. 16 a graficky znázornené v obrázku č. 15.

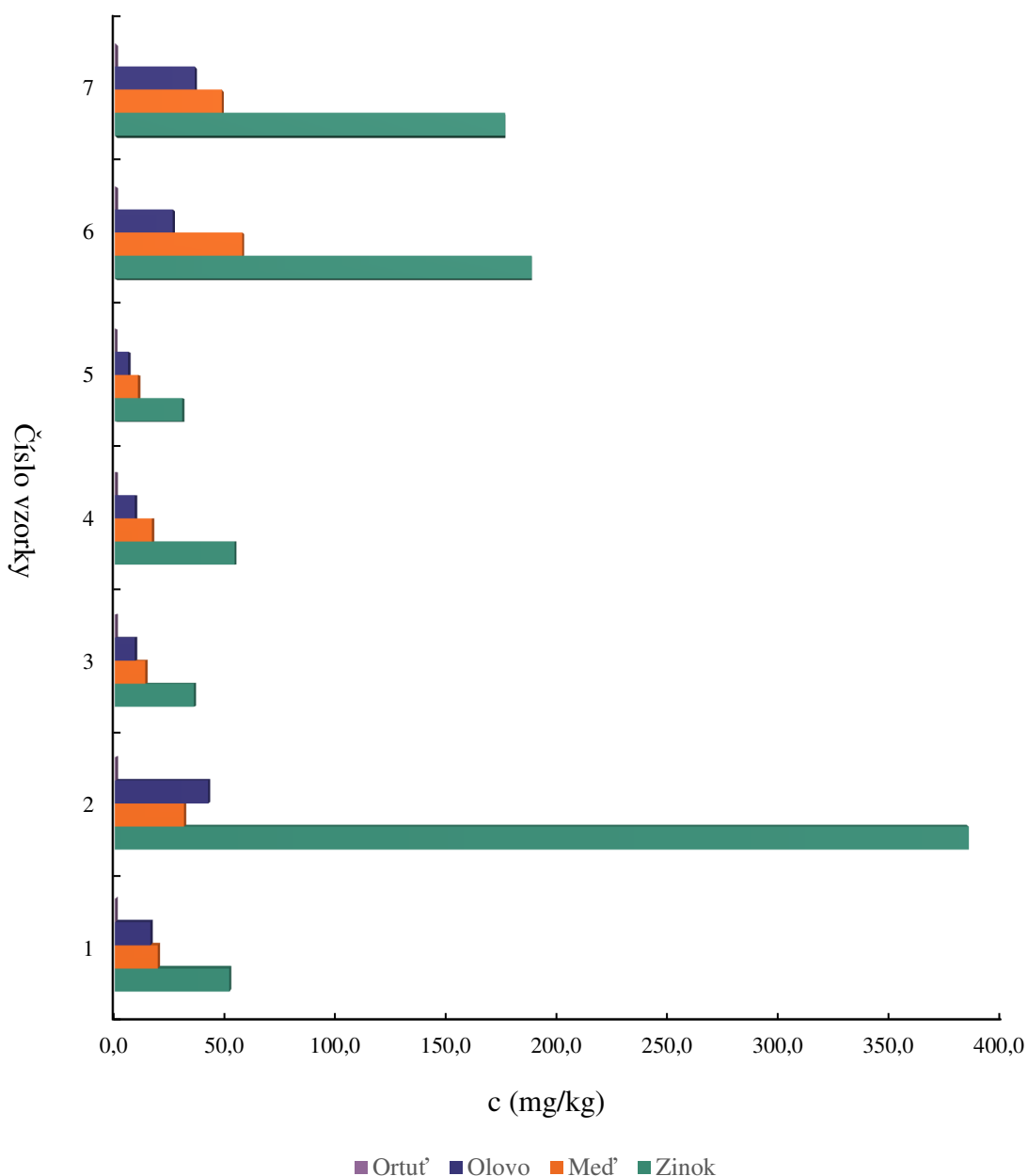
Tabuľka č. 16: Výsledné koncentrácie Hg vo vzorkách

Hg	1	2	3	4	5	6	7
c (µg/l)	0,274	0,415	0,377	0,295	0,095	0,388	0,393
c _{Hg} (mg/kg)	0,217	0,332	0,301	0,236	0,075	0,307	0,305



Obrázok č. 15: Koncentrácie Hg vo vzorkách

Nižšie uvedený graf znázorňuje koncentráciu všetkých štyroch kovov v jednotlivých vzorkách. V grafe sú jasne viditeľné rozdiely v množstve obsahu prvku v jednotlivých vzorkách.



Obrázok č. 16: Koncentrácia všetkých prvkov v jednotlivých vzorkách

Vzorka číslo 2 obsahovala najvyššie koncentrácie kovov, okrem meď. Bola odobraná z oblasti mŕtveho ramena Váhu pod železobetónovou konštrukciou most, spájajúcim Piešťany s okolitými mestami a dedinami s frekventovanou dopravou. Voda na mieste odberu je stojatá, s vegetáciou po krajoch ramena. Vzorka bola odobraná z hĺbky približne 0,5 m, mala tmavo šedú farbu, ílovitý charakter a bola bez zápachu. Na mieste sa nachádza menšia hrádza oddeľujúca mŕtve rameno s riekou Váh. Miesto je z jednej strany obklopené pohorím Považský Inovec. V blízkosti sa nachádzajú kúpele s liečivou termálnou vodou a liečivým bahnom. Vyššie koncentrácie mohli byť zapríčinené antropogénnou činnosťou, ako je doprava,

nesprávne vpúšťanie odpadu do vody jednotlivcami alebo rekreačnými objektami. Tým, že sa tu nachádza hrádza, materiál je viacej zadržovaný ako na iných miestach. Vďaka zvetrávaniu, erózii a zosuvom pôdy blízkeho pohoria sa materiál prenáša pomerne jednoducho. Zinok a olovo sa často nachádzajú spolu v hydrotermálnych ložiskách. Všetky prvky sú silno chalkofilné, čo taktiež napomáha k usadzovaniu.

Vzorky 6 a 7 vykazujú vyššie koncentrácie, a to najmä u medi. Vzorka 6 bola odobraná na Lodenici z oblasti zátoky lodeničného móla v hĺbke približne 2 m. Voda na mieste odberu bola stojatá, obklopená mólami s loďami a vegetáciou. Vzorka 6 bola čiernej farby, bahenného charakteru a veľmi slabo zapáchajúca. Lodenica je využívaná športovými klubmi, ale aj jednotlivcami. Nachádzajú sa tu motorové člny, lode a jachty. Pravidelne sa tu usporiadajú preteky a rôzne súťaže. Prispieva to k návštevnosti a to vedie aj k väčšiemu zanášaniu zátoky. Zátoka je pomerne hlboká. Vďaka tomu pohyb lodí a člnov usadený sediment roznesie iba v menších množstvách. Vzorka 7 bola odobraná z oblasti priehrady Slňavy z hĺbky približne 0,1 m. Dostupnosť sedimentu bola skomplikovaná prítomnosťou väčších kameňov. Voda na mieste odberu bola mierne tečúca, niekoľko metrov od priehrady a z každej strany obklopená vegetáciou. Vzorka 7 mala šedé sfarbenie, charakter riedkeho bahna a zapáchala. Vyššie koncentrácie kovov môžu byť spôsobené blízkou čističkou odpadových vôd a samotnou hrádzou.

Vzorky číslo 1, 3 a 4 obsahujú takmer rovnaké koncentrácie u každého kovu. Všetky boli odobrané z Mŕtveho ramena Váhu so stojatou vodou. Vzorka 1 bola odobraná pred hrádzou z hĺbky približne 0,4 m. Bola obklopená vyššou trávnatou vegetáciou a na druhej strane brehu sa nachádza golfové centrum. Vzorka 1 mala ílovo-bahenný charakter, šedo-hnedú farbu a nezapáchala. Okolie je využívané rekreačne, najmä kúpeľnými hosťami. Miesto je dostupné aj pre motorové vozidlá. Vzorka 3 bola odobraná z hĺbky približne 0,5 m pod mostom pre domácich i zahraničných chodcov a cyklistov, spájajúcim Kúpeľný ostrov s okolitými obcami. Pri odberovom mieste sa vyskytuje vyčlenené miesto pre život korytnáčiek. Taktiež sa tu nachádzajú nutrie riečne a rôzne druhy rýb. Vzorka 3 mala ílovo-bahenný charakter, šedú farbu a minimálny zápach. Zo zadnej strany kúpeľov, za valom, sa nachádza príjazdová komunikácia k hotelovým objektom. Vzorka 4 bola odobraná pod mostom pre motorové vozidlá, spájajúcim Kúpeľný ostrov s okolitými mestami a dedinami. Bola odobraná z hĺbky približne 0,3 m, mala šedo-čiernu farbu, ílovo-bahenný charakter a bola bez zápachu. Breh bol obklopený vegetáciou a hlavnými cestami z oboch strán. Cesta a most je využívaný prevažne kúpeľnými hosťami. Okrem prírodných procesov môže byť kontaminácia spôsobená dopravou, odpadovými vodami z kúpeľov a neekologickým správaním sa ľudí.

Vzorka číslo 5 mala najnižšie koncentrácie u každého kovu. Bola odobraná pod diaľničným mostom v Novom Meste nad Váhom z hĺbky približne 0,1 m. Mala piesočný charakter, bledohnedé sfarbenie a bola bez zápachu. Voda bola tečúca so silným prúdom. Aj napriek hustej premávke na moste, silný prúd vody zabraňuje usadzovaniu kovov a menších častíc, ktoré by vytvárali jemný sediment.

6 ZÁVER

V práci boli stanovované ťažké kovy v sedimentoch rieky Váh. Išlo o prvky zinok, meď, olovo a ortuť. Ani jedna koncentrácia ťažkých kovov nepresiahla limitné hodnoty stanovené legislatívou Slovenskej republiky. Štátny geologický ústav poskytuje verejné informácie ohľadne koncentrácie jednotlivých prvkov v riečnych sedimentoch na území Slovenska. Pre zinok bola najvyššia nameraná koncentrácia 386,58 mg/kg. Bežná koncentrácia v riečnych sedimentoch na Slovensku sa pohybuje v rozmedzí 116 ± 237 mg/kg [10]. Povodie rieky Váh patrí medzi anomálie s vyšším obsahom zinku, ktorý je v rozmedzí 125 – 700 mg/kg [10]. Obsah zinku v sedimentoch je oveľa vyšší ako v zemskej kôre a v zdrojových horninách. Z toho vyplýva, že za vyšší obsah môžu najmä antropogénne zdroje a to hlavne vo forme odpadu a odpadovej vody. Pre meď bola najvyššia nameraná koncentrácia 56,67 mg/kg. Bežná koncentrácia medi sa pohybuje v rozmedzí 32 ± 133 mg/kg [10]. Povodie rieky Váh spadá pod toto koncentračné rozmedzie. Za distribúciu medi na Slovensku môže najmä erózia a zvetrávanie zdrojových hornín, rudy a aplikácia v poľnohospodárstve. Pre olovo bola najvyššia nameraná koncentrácia 42,24 mg/kg. Bežná koncentrácia olova sa pohybuje v rozmedzí 20 ± 56 mg/kg [10]. Podobne, ako pri zinku, je obsah olova niekoľkonásobne nižší v zemskej kôre, ako v sedimentoch. Prírodným zdrojom sú najmä polymetalické ložiská. Medzi antropogénne zdroje patrí najmä ťažba a úprava rúd i priemyselná aglomerácia. Povodie rieky Váh patrí medzi anomálie s vyšším obsahom olova medzi 21 – 113 mg/kg [10]. Pre ortuť bola najvyššia nameraná koncentrácia 0,33 mg/kg. Bežná koncentrácia ortuti sa na území Slovenska pohybuje do 0,3 mg/kg [10]. Povodie rieky Váh od Nového Mesta nad Váhom patrí podľa Štátneho geologického ústavu medzi kontinuálne zóny so zvýšeným obsahom ortuti v rozmedzí 0,16 – 0,63 mg/kg [10]. Zvýšený obsah je spôsobený zväčša antropogénnou činnosťou, hlavne priemyslom.

Piešťany sú kúpeľné mesto s liečivým sírnym bahnom a termálnou minerálnou vodou. Vďaka okolitým horninám ako dolomit, bridlica a vápenec charakterizujeme liečivú vodu ako síranovo-hydrogénuhličitanovú, vápenato-sodnú a sírnu ($\text{CaMg}/\text{SO}_4\text{HCO}_3$). Hlavným zdrojom skúmaných prvkov je pravdepodobne zlom vedúci od obce Banka priečne ku Kúpeľnému ostrovu. Vďaka hydrostatickým a hydrodynamickým tlakom na týchto miestach najčastejšie vyvierajú termálne pramene. Minerálne pramene obsahujú približne 1500 mg/l minerálnych látok spolu s voľnými plynmi a to hlavne sírovodíkom. Voda aj bahno má vysoký obsah síry, siričitanov a sulfidov. Táto síra a jej zlúčeniny napomáhajú k usadzovaniu vybraných ťažkých kovov v sedimentoch v okolitých vodách z dôvodu chalkofilného charakteru prvkov. Do prostredia sa tieto prvky môžu dostávať počas transportu vody potrubím, kanalizáciou a ako odpadová voda. Kúpele využívajú vyše $\frac{3}{4}$ termálnej vody v žriedlovej oblasti a približne $10 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ tejto vody sa dostane do okolitých tokov. V Piešťanoch sa nachádza vodná nádrž Slňava. Bola postavená aby zabránila povodňiam a vytvorila val. Prispela k tvorbe obtokového/Mŕtveho ramena a stala sa súčasťou chránenej oblasti vďaka výskytu vzácného vtáctva. Je tu situovaná čistička odpadových vôd a zadržovaná voda sa využíva neďaleko v atómovej elektrárni. V Piešťanoch a v okolí sa nachádza automobilový priemysel, výroba fyzioterapeutických a liečebných zariadení (Chirana), a v minulosti tu bol rozvinutý elektronický priemysel (Tesla Rožnov). Toto všetko spôsobuje často vyšší obsah ťažkých kovov v sedimentoch rieky Váh.

7 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] RAHMAN, Atta-ur-, ed. *Studies in natural products chemistry*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1988. ISBN 978-0-444-42970-4.
- [2] PROF. RNDR. ANDRÁŠ, Peter PhD., Jana PhD. DOC. RNDR. DADOVÁ, Jiří PhD. ING. KUPKA a Vojtech CSs. PROF. ING. DIRNER. PROBLÉMY DEFINÍCIE POJMU ŤAŽKÝ KOV. In: *Globálne existenciálne riziká* [online]. Bratislava, Slovakia: Slovenská spoločnosť pre životné prostredie, 2016, s. 10. Zborník zo VI. medzinárodnej konferencie. ISBN 978-80-89753-10-9. Dostupné z: https://www.sszp.eu/wp-content/uploads/2016_conference_GER__p-103__Andras-Dadova-Kupka-Dirner___f4.pdf
- [3] ING. HAVEL, Milan, Lucia GAŽÁKOVÁ a Petr ING. VÁLEK. Chemické látky, Olovo. *Arnika* [online]. 28. duben 2022. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/olovo>
- [4] MGR. KLEGER, Ladislav a Petr ING. VÁLEK. Chemické látky, Měď. *Arnika* [online]. 27. duben 2022. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/med>
- [5] RNDR. PETRLÍK, Jindřich a Petr ING. VÁLEK. Chemické látky, Rtuť. *Arnika* [online]. 10. červen 2022. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/mercury>
- [6] ING. HAVEL, Michal, Vít VEBER, Jindřich RNDR. PETRLÍK a Petr ING. VÁLEK. Chemické látky, Zinek. *Arnika* [online]. 18. únor 2018. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/zinek>
- [7] ŠTEFKA, Michal. *Zinek a jeho sloučeniny* [online]. B.m.: Vysoké učení technické v Brne, Fakulta chemická. 28. květen 2010. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=26803
- [8] GREENWOOD, Norman Neill a A. EARNSHAW. *Chemie prvků. Sv. 2*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 978-80-85427-38-7.
- [9] PROGRAMME INTERNATIONAL SUR LA SÉCURITÉ DES SUBSTANCES CHIMIQUES, ed. *Zinc*. Geneva: World health organization, 2001. Environmental health criteria, 221. ISBN 978-92-4-157221-7.
- [10] BODIŠ, D., S. RAPANT a A KOL. Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI: Riečne sedimenty. *Štátny geologický ústav Dionýza Štúra* [online]. 2011. Dostupné z: <https://www.geology.sk/geoinfoportal/mapovy-portal/atlasy/geochemicky-atlas-slovenskej-republiky-cast-vi-riecne-sedimenty/>
- [11] DAMERON, C. a Paul HOWE. *Cooper*. Geneva: World health organization, 1998. Environmental health criteria, 200. ISBN 978-92-4-157200-2.
- [12] PROGRAMME INTERNATIONAL SUR LA SÉCURITÉ DES SUBSTANCES CHIMIQUES, ed. *Lead - environmental aspects*. Geneva: World health organization, 1989. Environmental health criteria, 85. ISBN 978-92-4-154285-2.

- [13] KARLÍK, Tomáš. Svět skoncoval s olovnatým benzinem. Poslední stát ho přestal používat. *ct24* [online]. 1. září 2021. Dostupné z: <https://ct24.ceskatelevize.cz/veda/3363566-svet-skoncoval-s-olovnatym-benzinem-posledni-stat-ho-prestal-pouzivat>
- [14] PROGRAMME INTERNATIONAL SUR LA SÉCURITÉ DES SUBSTANCES CHIMIQUES, ed. *Mercury: environmental aspects*. Geneva: World health organization, 1989. Environmental health criteria, 86. ISBN 978-92-4-154286-9.
- [15] DOC. RNDR. ZIMÁK, Jiří CSc. *PETROGRAFIE SEDIMENTŮ* [online]. B.m.: Katedra geologie PřF UP Olomouc. jen 2005. Dostupné z: https://www.geology.upol.cz/upload/studijni_materialy/plne_texty_skript/2005_Zimak_Jiri_Petrografie_sedimentu.pdf
- [16] PHD. BÓNOVÁ, Katarína. *ZÁKLADY GEOLÓGIE PRE GEOGRAFOV* [online]. Košice: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach Prírodovedecká fakulta Ústav Geografie, 2017. ISBN 978-80-8152-541-4. Dostupné z: https://uge-share.science.upjs.sk/webshared/uge_web_files/studium/ucebnice_skripta/Bonova_Zaklady%20geologie%20pre%20geografov.pdf
- [17] CHAMRA, Svatoslav, Jan SCHRÖFEL a Vladimír TYLŠ. *Základy petrografie a regionální geologie ČR*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2005. ISBN 978-80-01-03138-4.
- [18] *Zákon č. 188/2003 Z. z. Zákon o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy a o doplnení zákona č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov* [online]. 1. leden 2016. Dostupné z: <https://www.zakonypreludi.sk/zz/2003-188>
- [19] VÝSKUMNÝ ÚSTAV PÔDOZNALECTVA A OCHRANY PÔDY. *APLIKÁCIA KALOV A SEDIMENTOV DO POĽNOHOSPODÁRSKEJ A LESNEJ PÔDY. Pôdny portál, Informačný servis VÚPOP* [online]. 17. prosinec 2019. Dostupné z: http://www.podnemapy.sk/portal/verejnost/kal_smer/kal_smer.aspx
- [20] BÓDIŠOVÁ, Nina. *Aplikácia dnových sedimentov na poľnohospodársku pôdu* [online]. B.m.: Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta záhradníctva a krajinného inžinierstva. 22. květen 2010. Dostupné z: <http://crzp.uniag.sk/Prace/2010/B/7BE3FF00F91F478E810C7747E3346988.pdf>
- [21] JUNAIID, A. Atomic Absorption vs. Atomic Emission Spectroscopy. *PSIBERG* [online]. 16. září 2022. Dostupné z: <https://psiberg.com/atomic-absorption-vs-atomic-emission-spectroscopy/#>
- [22] KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektrometrie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2000. ISBN 978-80-210-2500-4.
- [23] PHD. WENZEL, Thomas. Atomic Spectroscopy. *LibreTexts Chemistry* [online]. 29. září 2022. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Molecular_and_Atomic_Spectroscopy_\(Wenzel\)/6%3A_Atomic_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Molecular_and_Atomic_Spectroscopy_(Wenzel)/6%3A_Atomic_Spectroscopy)

- [24] Comparison of Atomic Spectroscopy Techniques and the Advantages of ICP-MS vs AA & ICP-OES. *CS Analytical* [online]. 2020. Dostupné z: <https://csanalytical.com/comparison-atomic-spectroscopy-techniques-advantages-icp-ms-vs-aa-icp-oes/>
- [25] *COMPARISON OF ATOMIZERS FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY* [online]. B.m.: Richmond.edu. Dostupné z: https://facultystaff.richmond.edu/~rdominey/301/local/Atomizer_Comparison.pdf
- [26] HARVEY, David. Atomic Absorption Spectroscopy. *LibreTexts Chemistry* [online]. 5. červen 2019. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern_University/10%3A_Spectroscopic_Methods/10.4%3A_Atomic_Absorption_Spectroscopy
- [27] SEIBEL, Betsey. What is Cold Vapor Atomic Absorption (CVAA) Spectroscopy? *Teledyne Leeman Labs Blog* [online]. 13. leden 2016. Dostupné z: <https://info.teledyneleemanlabs.com/blog/what-is-cold-vapor-atomic-absorption-cvaa-spectroscopy>
- [28] SHRADER, Douglas E. a William B. HOBBS. *The Determination of Mercury by Cold Vapor Atomic Absorption* [online]. B.m.: Agilent Technologies, Inc. 1. listopad 2010. Dostupné z: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/AA032.pdf>
- [29] ING. SLABÝ, Rastislav. *Štandardný pracovný postup. Odber a predúprava vzoriek dnových sedimentov*. B.m.: Slovenský vodohospodársky podnik, š.p., OZ Piešťany, OE a VHL, Piešťany. 1. červenec 2019
- [30] MCVEIGH, Brendan. Ecological and Economic Viability of Beneficially Using Dredged Materials for Reclamation Projects [online]. 2018 [vid. 2023-03-09]. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.34230.75840
- [31] *Mapy.cz*. *Mapy.cz* [online]. 2022. Dostupné z: <https://sk.mapy.cz/zakladni?x=18.2601290&y=48.2327208&z=7>
- [32] STN EN 150 5667-1. Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1: Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek. *Normy UNMS* [online]. 2007. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=103386
- [33] STN ISO 5667-12. Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 12: Pokyny na odber vzoriek dnových sedimentov z riek, jazier a estuárií. *Normy UNMS* [online]. 2019. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=128015
- [34] STN EN 150 5667-15. Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 15: Pokyny na konzerváciu vzoriek kalov a sedimentov a manipuláciu s nimi (ISO 5667-15: 2009). *Normy UNMS* [online]. 2010. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=110289
- [35] STN EN 13657. Charakterizácia odpadov. Mineralizácia na následné stanovenie prvkov rozpustných v lúčavke kráľovskej. *Normy UNMS* [online]. 2003. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=90795

- [36] STN EN 12880. Charakterizácia kalov. Stanovenie celkových látok a obsahu vody. *Normy UNMS* [online]. 2002. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=86354
- [37] STN EN 15169. Charakterizácia odpadov. Stanovenie straty žíhaním v odpade, kale a sedimentoch. *Normy UNMS* [online]. 2007. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=104288
- [38] SEDMÁKOVÁ, Bianca. *Štandardný pracovný postup. Stanovenie obsahu sušiny a organického podielu*. B.m.: Slovenský vodohospodársky podnik, š.p., OZ Piešťany, OE a VHL, Piešťany. 9. září 2022
- [39] ING. SLABÝ, Rastislav. *Štandardný pracovný postup. Mineralizácia sedimentov pre stanovenie - Ni, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, As, Hg, K, Mg a P*. B.m.: Slovenský vodohospodársky podnik, š.p., OZ Piešťany, OE a VHL, Piešťany. 1. červenec 2019
- [40] ETHOS UP High Performance Microwave Digestion System. *Milestone* [online]. 2022. Dostupné z: <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ethos-up>
- [41] STN ISO 8288 A. Kvalita vody. Stanovenie kobaltu, niklu, medi, zinku, kadmia a olova. Metódy plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie. *Normy UNMS* [online]. 1998. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=72253
- [42] ING. SLABÝ, Rastislav. *Štandardný pracovný postup. Stanovenie kovov Fe, Mn, Zn a Cu metódou AAS - atomizácia plameňom*. B.m.: Slovenský vodohospodársky podnik, š.p., OZ Piešťany, OE a VHL, Piešťany. 10. květen 2021
- [43] STN ISO 15586. Kvalita vody. Stanovenie stopových prvkov atómovou absorpčnou spektrometriou s grafitovou pieckou (ISO 15586: 2003). *Normy UNMS* [online]. 2004. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=94887
- [44] ING. SLABÝ, Rastislav. *Štandardný pracovný postup. Stanovenie kovov Ni, Cr, Cu, Cd, Co, Pb, Sn, V, Zn, As a Al metódou ASS - v grafitovej kyvete*. B.m.: Slovenský vodohospodársky podnik, š.p., OZ Piešťany, OE a VHL, Piešťany. 3. květen 2021
- [45] STN EN 1483. Kvalita vody. Stanovenie ortuti. Metóda s použitím atómovej absorpčnej spektrometrie. *Normy UNMS* [online]. 2007. Dostupné z: https://normy.unms.sk/eshop/public/standard_detail.aspx?id=104111
- [46] ING. KUDLOVÁ, Martina. *Štandardný pracovný postup. Stanovenie ortuti metódou AAS*. B.m.: Slovenský vodohospodársky podnik, š.p., OZ Piešťany, OE a VHL, Piešťany. 7. květen 2021

8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

AAS – Atómová absorpčná spektrometria

CRM – Certifikovaný referenčný materiál

DNA – Deoxyribonukleová kyselina

F – AAS – Plameňová atómová absorpčná spektrometria

IARC – International Agency for Research on cancer

LOD – Medza detekcie

LOQ – Medza stanovenia

RM – Referenčný materiál

RD – Regulačný diagram

STN EN – Slovenské technické normy a Európske normy

STN ISO – Slovenské technické normy, Medzinárodná organizácia pre normalizáciu

9 PRÍLOHY

Prílohy sú obrázky z odberových miest. Modrá šípka naznačuje konkrétne miesto odberu vzorky.



Príloha č. 1: Obrázok s vyznačeným odberovým miestom číslo 1



Príloha č. 2: Obrázok s vyznačeným odberovým miestom číslo 2



Príloha č. 3: Obrázok s vyznačeným odberovým miestom číslo 3



Príloha č. 4: Obrázok s vyznačeným odberovým miestom číslo 4



Príloha č. 5: Obrázok s vyznačeným odberovým miestom číslo 5 [31]



Príloha č. 6: Obrázok s vyznačeným odberovým miestom číslo 6



Príloha č. 7: Obrázok s vyznačeným odberovým miestom číslo 7