



ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

**Chemismus atmosférické depozice na  
vybraných lokalitách Zlínského kraje**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Autor: Dagmar Zádrapová**

**Vedoucí práce: doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.**

2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Dagmar Zádřapová

Aplikovaná ekologie

Název práce

**Chemismus atmosférické depozice na vybraných lokalitách Zlínského kraje**

Název anglicky

**The chemistry of atmospheric deposition at selected locations of Zlin Region**

---

### Cíle práce

Cílem práce je sledování chemismu atmosférické depozice se zvláštním zaměřením na výskyt těžkých kovů na třech vybraných lokalitách Zlínského kraje. Lokality byly zvoleny na základě odlišné předpokládané hodnoty znečištění. Odběr vzorků bude probíhat po dobu šesti měsíců. Výsledky rozboru odebraných vzorků budou statisticky vyhodnoceny a porovnány s očekávanými hodnotami s ohledem na roční fluktuaci atmosférické depozice, dlouhodobé trendy ve vývoji atmosféry a případný vliv domácích topenišť a větších zdrojů znečištění v okolí odběrových míst. Závěry budou rovněž porovnány se závěry obdobného výzkumu, který byl již proveden v minulosti na území Středočeského kraje.

### Metodika

Vzorek atmosférické depozice bude odebírán jako tzv. bulk, tedy kumulovaný vzorek za časový interval, v tomto případě interval jednoho měsíce. Výzkum a odběr vzorků se uskuteční v předpokládaném období červenec až prosinec 2015. Vzorky celkové atmosférické depozice budou průběžně analyzovány metodou FAAS a AAS ETA. Zjištěné obsahy sledovaných prvků (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) budou následně statisticky vyhodnoceny.

## Doporučený rozsah práce

40 stran

## Klíčová slova

athmospheric deposition, trace metals, bulk samples, Zlin Region

---

## Doporučené zdroje informací

Braniš M., Hůnová I., 2009: Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší. Praha Karolinum.

Skřivan P., Rusek J., Fottová D., Burian M., Minařík L., 1995: Factors affecting the content of heavy metals in bulk athmospheric precipitation, throughfall and stemflow in Central Bohemia, Czech Republic. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Špičková J., Dobešová I., Vach M., Skřivan P., Mihaljevič M., Burian M., 2005: The influence of the limestone-quarry Čertovy schody (Czech Republic) on the precipitation chemistry and athmospheric deposition. Elsevier GmbH.

Vach M., Fišák J., Navrátil T., Fottová D., Špičková J., Skřivan P., 2004: The precipitation chemistry over Central Bohemia: attempt to estimate the sources and pathways. StudiaGeo s.r.o., Prague.

---

## Předběžný termín obhajoby

2015/16 LS – FŽP

## Vedoucí práce

doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

## Garantující pracoviště

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Elektronicky schváleno dne 10. 12. 2015

**prof. Ing. Pavel Pech, CSc.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 10. 12. 2015

**prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.**

Děkan

V Praze dne 08. 04. 2016

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. Marka Vacha, Ph.D. a že jsem uvedla všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala.

V Praze dne 10. 4. 2016,

---

Podpis autorky

## **Poděkování**

Ráda bych na tomto místě poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce, doc. Mgr. Marku Vachovi, Ph.D. za jeho podporu, mnoho cenných rad a za čas, který mi věnoval. Vděčnost a poděkování patří též manželům Dvorským a manželům Sedláčkovým za umožnění měření na jejich pozemcích. Dále bych chtěla poděkovat mým rodičům za jejich podporu a pomoc při realizaci výzkumu a Kateřině Tošnarové za odbornou lingvistickou konzultaci.

## **Abstrakt**

Znečištění atmosféry a životního prostředí těžkými kovy je v současnosti jedno ze zásadních environmentálních témat. Ačkoli některé z těžkých kovů představují pro většinu organismů důležité stopové prvky, jejich nebezpečí spočívá zejména v toxicitě již při malých koncentracích a schopnosti akumulace v potravních řetězcích (Braniš, 2011). Do ovzduší se dostávají z přirozených i antropogenních zdrojů, přičemž antropogenní zdroje sehrávají při znečišťování atmosféry zásadní roli. Kontaminace atmosféry má globální charakter. V Evropě je během uplynulých 40 let zaznamenáváno neustálé snižování emisí těžkých kovů, které započalo v 70. letech (Pacyna, 2007). V České republice se v současnosti mezi nejvíce znečištěné lokality řadí aglomerace Ostrava/Karviná/Frýdek-Místek (ČHMÚ, 2015).

Předložená práce na základě teoretických poznatků analyzuje a vyhodnocuje výsledky měření obsahu těžkých kovů (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) v celkové atmosférické depozici na vybraných lokalitách Zlínského kraje. Volba lokalit vycházela z předpokladu, že hustota zástavby a míra zapojení intravilánu mohou ovlivnit složení atmosférické depozice a její případnou kontaminaci těžkými kovy, zejména s ohledem na vliv domácích topenišť. K měření byly použity bulk kolektory, které byly exponovány nepřetržitě, a odebrané vzorky obsahovaly kromě vertikální srážky též nedefinovanou část suché depozice.

Výsledky výzkumu původní předpoklad jednoznačně nepotvrzují, výskyt většiny kovů na lokalitách měl pozadový charakter (Cr, Cu, Ni, Zn). V případě Cd a Pb byl zaznamenán velký nárůst hodnot během jednoho odběrového období, který se v dalších obdobích již neopakoval. Tento jev lze považovat za extrém vzniklý pravděpodobně náhodnou událostí.

**Klíčová slova** – atmosférická depozice, těžké kovy, bulk

## **Abstract**

Atmospheric and environmental pollution caused by heavy metals is nowadays one of the major environmental topics. Even though some of the heavy metals represent important trace elements for most of the organisms, their danger lies particularly in their toxicity which occurs even with little concentrations of the element, as well as their ability of bioaccumulation in food chains (Braniš, 2011). The sources of heavy metals in the atmosphere have natural and anthropogenic origin, however most of the emissions originate from the anthropogenic ones. Contamination of the atmosphere has a global character. Starting back in the 1970s, there has been a continuous reduction of heavy metal emissions in Europe (Pacyna, 2007). According to ČHMÚ (2015), one of the most polluted areas in the Czech Republic is currently Ostrava/Karviná/Frýdek-Místek agglomeration.

The aim of this thesis is to analyse and assess the results of selected heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) measurement in total atmospheric deposition, which had been collected at selected localities in Zlin Region. The localities were chosen based on an assumption that the building density can impact the composition of the atmospheric deposition and its potential contamination with heavy metals due to the presence of combustions from residential units. Bulk collectors were chosen for this research and they were continuously exposed at the localities and therefore apart from liquid vertical precipitation, the samples contained also a non-defined amount of dry deposition.

The results of the measurement didn't firmly confirm the original hypothesis. Incidence of most of the metals (Cr, Cu, Ni, Zn) was only minor. An enormously high concentration of Cd and Pb occurred in one of the samples, but not repeatedly during next sampling period. This can be considered an extreme which happened because of a random cause.

**Key words** – atmospheric deposition, heavy metals, bulk

## Obsah

Seznam zkratek.....	8
1) Úvod.....	10
2) Cíl práce.....	10
3) Metodika.....	10

## TEORETICKÁ ČÁST

4) Atmosféra Země .....	11
4.1) Atmosférický aerosol .....	12
5) Těžké kovy.....	13
5.1) Definice těžkého kovu.....	13
5.2) Biologická funkce těžkých kovů.....	14
5.3) Přirozené zdroje těžkých kovů .....	15
5.4) Antropogenní zdroje těžkých kovů.....	16
5.5) Dlouhodobé trendy množství těžkých kovů v atmosféře.....	18
5.6) Aktuální situace v ČR a místní zdroje těžkých kovů.....	20
5.7) Metody snižování emisí.....	22
6) Atmosférická depozice .....	22
6.1) Rozdělení atmosférické depozice.....	23
6.2) Kritické zátěže.....	24
7) Způsoby odběru atmosférické depozice.....	25
7.1) Vertikální srážky .....	25
7.2) Horizontální srážky.....	26
7.3) Biomonitoring.....	26
8) Historie a současnost výzkumu atmosférické depozice.....	27
8.1) Atmosférická depozice v České republice.....	28
9) Frekvence vzorkování.....	28
10) Instrumentální metody prvkové analýzy .....	29
10.1) Atomová absorpční spektrometrie (AAS) .....	29
10.2) Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).....	31
11) Politický a legislativní rámec ochrany ovzduší .....	32



11.1) Legislativa ČR .....	32
11.2) Emisní a imisní limity .....	33
11.3) Legislativa EU .....	33
11.4) Mezinárodní úmluvy .....	35

## **PRAKTICKÁ ČÁST**

12) Cíl výzkumu .....	36
13) Lokality .....	36
13.1) Lokalita Chvalčov .....	37
13.2) Lokalita Podlesí .....	37
13.3) Lokalita Hovězí .....	38
14) Fotografie z lokalit .....	39
15) Metodika odběru a zpracování vzorků .....	41
15.1) Odběrné zařízení .....	41
15.2) Srážkový úhrn .....	42
16) Výsledky .....	45
17) Diskuze .....	49
18) Závěry .....	52
19) Seznam použité literatury .....	53
20) Seznam fotek .....	59
21) Seznam obrázků .....	59
22) Seznam tabulek .....	59

## Seznam zkratk

<b>AAS</b>	Atomová absorpční spektrometrie (Atomic Absorption Spectrometry)
<b>AV ČR</b>	Akademie věd České republiky
<b>BAT</b>	Nejlepší dostupná technika (Best Available Techniques)
<b>CLRTAP</b>	Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší překračujícím hranice států (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution)
<b>CORINAIR</b>	Core Inventory Air Emissions
<b>ČGS</b>	Česká geologická služba
<b>ČHMÚ</b>	Český hydrometeorologický ústav
<b>EEA</b>	Evropská agentura pro životní prostředí (European Environment Agency)
<b>EIONET</b>	Evropská informační a pozorovací síť pro životní prostředí (European Environment Information and Observation Network)
<b>EMEP</b>	Program spolupráce při monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu látek znečišťujících ovzduší v Evropě (European Monitoring and Evaluation Programme)
<b>E-PRTR</b>	Evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek (European Pollutant Release and Transfer Register)
<b>ET-AAS</b>	Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)
<b>ETC-ACC</b>	Evropské tematické centrum ovzduší a změn klimatu (European Topic Centre on Air and Climate Change)
<b>FAAS</b>	Plamenová absorpční spektrometrie (Flame Atomic Absorption Spectrometry)

<b>ICP-MS</b>	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
<b>ISKO</b>	Informační systém kvality ovzduší ČHMÚ
<b>MŽP ČR</b>	Ministerstvo životního prostředí České republiky
<b>PAH</b>	Polycyklické aromatické uhlovodíky
<b>PHM</b>	Protokol o těžkých kovech (Protocol on Heavy Metals)
<b>PM</b>	Pevné prachové částice
<b>POPs</b>	Perzistentní organické polutanty
<b>OECD</b>	Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj (Organisation for Economic Co-operation and Development)
<b>OSN</b>	Organizace spojených národů (United Nations)
<b>SPŽP ČR</b>	Státní politika životního prostředí České republiky
<b>UFP</b>	Ultrajemné částice
<b>UNECE</b>	Evropská hospodářská komise OSN (United Nations Economic Commission for Europe)
<b>US EPA</b>	Agentura pro ochranu životního prostředí (United States Environmental Protection Agency)
<b>VÚV</b>	Výzkumný ústav vodohospodářský
<b>VÚLHM</b>	Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i.
<b>WHO</b>	Světová zdravotnická organizace (World Health Organisation)

## 1) Úvod

Znečišťující příměsi, vyskytující se jako součást tzv. atmosférického aerosolu, tvoří jednu ze složek atmosféry (Hůnová, 2004). Jsou produkty přirozených jevů i antropogenní činnosti, avšak z hlediska znečištění atmosféry výrazně převládá negativní vliv antropogenní činnosti. Mezi obzvláště nebezpečné příměsi patří těžké kovy, které jakožto perzistentní toxické polutanty představují riziko nejen pro lidské zdraví, ale i pro celé ekosystémy. Nebezpečí těžkých kovů spočívá zejména v jejich toxicitě již v malých koncentracích a jejich schopnost dlouhodobé akumulace (Braniš, 2011). Znečištění těžkými kovy tak představuje jednu z aktuálních národních, regionálních i globálních otázek životního prostředí, jejíž účinné řešení vyžaduje komplexní mezinárodní přístup. Předkládaná bakalářská práce se věnuje problematice znečištění ovzduší těžkými kovy na teoretické i praktické bázi.

## 2) Cíl práce

Cílem této práce bylo na základě komplexních teoretických poznatků o atmosférické depozici a těžkých kovech uskutečnit vlastní výzkum na lokalitách v území, pro které doposud nebyla ucelená studie o znečištění ovzduší zpracována. Získaná data tak umožňují podklad pro další výzkum obdobného charakteru.

## 3) Metodika

Předkládaná bakalářská práce se skládá z teoretické a praktické části. V teoretické části jsou shrnuty současné poznatky související s širokou problematikou atmosférické depozice a těžkých kovů. Na teoretickou část navazuje část praktická, ve které je popsán výzkum obsahu těžkých kovů v celkové atmosférické depozici na vybraných lokalitách.

## TEORETICKÁ ČÁST

### 4) Atmosféra Země

Docent chemie Carl Löwig popsal v roce 1832 atmosféru jako „*neviditelnou, elastickou a tekutou substanci, která obklopuje Zemi a v které ptáci plavou stejně jako ryby ve vodě*“. V současnosti hovoříme o atmosféře jako o prostředí, v němž probíhá transport znečišťujících látek od zdrojů k receptorům, jejich rozptyl, fyzikální a chemické změny (Keder, 2013). Z hlediska globálního metabolismu planety má atmosféra zvláštní význam jako médium umožňující rychlý **transport** látek v pevném, kapalném i plynném skupenství na značné vzdálenosti (Hůnová, 2004).

Z hlediska složení lze atmosféru dělit na **tři kvalitativní složky** (Hůnová, 2004). Tzv. **suchou a čistou** atmosféru, tvořenou směsí plynů. Největší zastoupení mezi těmito plyny v atmosféře má  $N_2$  (78,08 %) a  $O_2$  (20,95 %). V malém množství tvoří tuto složku též Ar,  $CO_2$ ,  $CH_4$  a další. Tyto plyny označujeme jako **trvalé** (permanent gases), neboť jejich koncentrace se v čase a místě jen velmi málo mění (Box, 2015). Výjimku tvoří  $CO_2$ , jehož obsah v atmosféře se mění v čase i prostoru. Tento plyn není považován za znečišťující látku ve smyslu ochrany ovzduší, nicméně je mu věnována velká pozornost v souvislosti s fenoménem zesíleného skleníkového efektu a s ním souvisejícími úvahami o možné změně klimatu (Keder, 2013).

Druhou kvalitativní složku atmosféry představuje **vodní pára**, vodní kapičky, popř. ledové částice. Poměr jednotlivých skupenství je ve vzduchu prostorově i časově velmi proměnlivý, z toho důvodu představuje vodní pára nejproměnlivější složku atmosféry. Její množství kolísá a může dosahovat až 4 % (Box, 2015). Mezi další **proměnlivé plyny** (variable gases) patří např.  $O_3$ , CO,  $H_2O_2$ ,  $NH_3$  a další.

Koncentrace  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CH_4$ ,  $N_2O$  a  $NH_3$  v atmosféře jsou mnohem vyšší v porovnání s koncentracemi ostatních prvků. Nejrozšířenější prvky v atmosféře (N, O, C a H) jsou zároveň mezi pěti nejrozšířenějšími prvky v biosféře. To naznačuje, že při tvorbě zemské atmosféry sehrály velkou roli biologické

procesy, které zapříčinily rovněž tuto chemickou nerovnováhu v atmosféře (Hobbs, 2000).

Poslední složku atmosféry tvoří různé **znečišťující příměsi**, zejména příměsi aerosolové povahy (složky tzv. atmosférického aerosolu). Tyto látky jsou zejména antropogenního původu.

#### 4.1) Atmosférický aerosol

Aerosol obecně definujeme jako soustavu částic pevného nebo kapalného skupenství rozptýlených v plynném prostředí. Atmosférickým aerosolem rozumíme všechny pevné a kapalně částičky vyskytující se v zemském ovzduší (Hůnová, 2004). Jedná se o suspendované částice, které představují různorodou směs organických a anorganických částic kapalného a pevného skupenství, různého složení a původu (Keder, 2013), obvykle o velikosti v rozsahu 1 nm – 100 μm. Dříve byly nazývány polétavým prachem, jelikož v důsledku své nízké pádové rychlosti přetrvávají dlouhou dobu v atmosféře (Volná, 2011).

Z hlediska vzniku můžeme aerosol rozdělit na primární a sekundární. Zatímco **primární** aerosol je emitován do atmosféry ze zemského povrchu, **sekundární** aerosol se vytváří přímo v atmosféře následkem chemických reakcí, které zahrnují různé plyny, již existující aerosoly a vodní páru (Bradl, 2005).

Hůnová (2004) dělí atmosférický aerosol dle původu na **přírozený** (půdní a prachové částice, vulkanický popel, kosmický prach proniklý do zemského ovzduší, malá semínka rostlin, bakterie a další) a **antropogenní**, který představuje přímé i nepřímé **produkty lidské aktivity** vznikající při důlní a průmyslové činnosti, v dopravě, zemědělství, v důsledku vytápění budov apod.

Největší podíl složení atmosférického aerosolu tvoří sulfáty, nitráty, amonné ionty, organický materiál, materiál zemské kůry, mořská sůl a voda. Nejkomplikovanější chemické složení má **městský aerosol**. Je to dáno tím, že k jeho tvorbě přispívá široká škála různých zdrojů na rozdíl například od pozadového aerosolu. Typické koncentrační rozsahy vybraných prvků ve 24 hodinových vzorcích jemného (0,1 – 1 μm velké částice) a hrubého (> 1 μm velké částice) aerosolu na pozadových, venkovských a městských stanicích

znázorňuje tabulka č. 1. Koncentrační rozsah prvků je značný, což indikuje důležitost lokálních zdrojů (Braniš, 2011).

Prvek	Hrubý (H), jemný (J)	Koncentrace [ng.m <sup>-3</sup> ]		
		Pozadíový aerosol	Vesnický aerosol	Městský aerosol
Cd	J	0,01 - 1	0,4 - 1000	0,2 - 7000
Cr	H + J	0,01 - 10	1 - 50	2 - 150
Cu	H + J	0,01 - 15	3 - 300	3 - 5000
Fe	H + J	0,6 - 4200	55 - 14500	130 - 13800
Mn	H + J	0,01 - 15	4 - 100	4 - 500
Ni	H + J	0,01 - 60	1 - 80	1 - 300
Pb	J	0,01 - 65	2 - 1700	30 - 90000
Zn	J	0,03 - 450	10 - 400	15 - 8000

Tab. č. 1 – typické koncentrační rozsahy vybraných prvků (Braniš, 2011)

## 5) Těžké kovy

Těžké kovy jsou důležité **perzistentní toxické polutanty** (persistent toxic pollutants) vyskytující se v životním prostředí (Pulles, 2012). Jejich nebezpečnost spočívá v tom, že jsou toxické již v **malých koncentracích** a nelze je rozložit do netoxické podoby, neboť jsou často odolné vůči různým formám rozkladu (Braniš, 2011). Pokud je ekosystém jednou kontaminován, potenciální riziko přetrvává ještě mnoho let. Do životního prostředí se dostávají působením přírodních či antropogenních vlivů (Athar, 1995).

Athar (1995) uvádí podmínky, za kterých může být kov z fyzikálního hlediska označen jako **těžký kov**. Jedná se o kovy:

1. s atomovým číslem 23 a větším (kromě Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Fr)
2. hustotou větší než 5 g.cm<sup>-3</sup>
3. jejichž výskyt v životním prostředí je spjat s toxicitou pro člověka i jiné organismy

Výjimku tvoří As, který je polokovem, ale vzhledem ke svým obdobným ekologickým účinkům rovněž řazen mezi těžké kovy (Agarwal, 2009).

### 5.1) Definice těžkého kovu

Atharova definice těžkého kovu (1995) vychází z definice US EPA [54], která říká, že těžké kovy jsou „*kovové prvky vyšších atomových hmotností (např. rtuť, chrom,*

*kadmium, arsen nebo olovo), které mohou zničit živé organismy již při malých koncentracích, a které mají tendenci akumulovat se v potravních řetězcích.“*

Proces akumulace nebo též **bioakumulace** US EPA [55] definuje jako „*proces, při kterém chemické látky zůstávají v potravním řetězci, a jejich koncentrace se s časem zvyšuje. Biomagnifikace je pak nárůst akumulace v tkáních ve vyšších člancích potravních řetězců.*“

## **5.2) Biologická funkce těžkých kovů**

Řada těžkých kovů plní nezastupitelnou funkci esenciálních **mikronutrientů**. Některé z nich představují pro většinu organismů **důležité stopové prvky** (ETM, Nutritionally Essential Trace Metals), avšak jejich potřebná koncentrace je velmi nízká, může se řádově pohybovat od 1 do 100 µg/g suché biomasy. Charakteristika těchto prvků tedy spočívá v tom, že ačkoli jsou pro organismy esenciální, při překročení potřebné koncentrace jsou **toxické** (Schinner, 1997).

WHO (1996) dělí stopové prvky na **esenciální** (Cr, Co, Cu, Fe, I, Mo, Se, Zn), **prospěšné** (B, Mn, Ni, V) a **škodlivé** (např. Pb, Cd, Hg, As), přičemž ve všech třech těchto skupinách se vyskytují i těžké kovy. Jako prospěšné jsou označovány takové prvky, které mohou být esenciální a pravděpodobně mají pozitivní vliv na lidské zdraví, ale zatím nebyly jako skupiny esenciálních prvků přijaty (Sarkar, 2002). Dle WHO (1996) je prvek považován za esenciální, pokud „*redukce jeho množství v těle pod určitou hodnotu ústí v útlum některé fyziologicky významné aktivity, nebo pokud je tento prvek nedílnou součástí organické struktury, která zastává životní funkci v daném organismu*“.

Sarkar (2002) charakterizuje esenciální prvek jako takový prvek, jehož „*optimální hladina v tkáních je zajišťována homeostatickými mechanismy s cílem řádného plnění funkce těchto prvků v organismu*“.

S deficiencí esenciálních prvků v organismu je spjata mnoho chorob či poruch. Např. nedostatečný příjem I vede k poruchám štítné žlázy, nedostatek Fe je spjat s častým výskytem anémie a chronické únavy, nedostatek Cu bývá příčinou poruch imunitního systému apod. (Sarkar, 2002).



Těžké kovy však mohou být pro lidský organismus **karcinogenní** a **mutagenní**. Jejich nebezpečnost spočívá též v tom, že jsou vázány na jemné frakce suspendovaných částic, čímž se při vdechování dostávají v organismu až do plicních sklípků a dále do krevního řečiště (Volná, 2011). Vystavení působení velkým koncentracím těžkých kovů je spojováno s rozvojem mentální retardace, různých druhů rakoviny a poškození ledvin. V extrémních případech může být následkem expozice smrt jedince (Pulles, 2012).

Těžké kovy ale nepředstavují nebezpečí pouze pro lidskou populaci. Atmosférická depozice těžkých kovů způsobuje kontaminaci rostlin, lesních porostů i půdy, podílí se na eutrofizaci a tím ohrožuje vodní ekosystémy (Suchara, 2007). Lišejníky, mechy, houby a cévnaté rostliny dokáží akumulovat ve svých stélkách a pletivech velmi vysoká množství těžkých kovů. Některé druhy rostlin schopné **hyperakumulace** dokáží akumulovat takové množství těžkých kovů, které přesahuje 1 % jejich sušiny. Takové rostliny se stávají hroznou pro býložravce a tím i pro zbytek potravního řetězce. Díky jejich schopnostem jsou hyperakumulátory využívány k **fytoremediacím** vysoce kontaminovaných vod a půd (Brooks, 1998).

### 5.3) Přírodní zdroje těžkých kovů

Těžké kovy se přirozeně vyskytují v **zemské kůře**, kde jsou navázány ve formě oxidů, sulfidů či uhličitánů a jsou též součástí silikátových hornin. Jejich přirozená koncentrace v prostředí je velmi malá, lokálně může být navýšena v **ložiscích** nebo v okolí vulkánů či jiných přirozených zdrojů prachu (Heintz, 1993). Různé množství těžkých kovů obsahuje většina **rud**. Např. manganová ruda je na těžké kovy bohatá; obvykle obsahuje Ba, Co, Cu, K, Li, Mn, Ni, Pb, Ti, W, Zn, v železné rudě se často nachází As, Fe, Sb, Se, V, atp. (Mitchell 1955).

K nejvýznamnějším přirozeným zdrojům těžkých kovů do životního prostředí patří **zvětrávání hornin**, odkud se dostávají do vodního prostředí. Přirozené zvětrávání hornin podporuje těžba rud. Po ukončení těžby zůstane na povrchu velké množství odpadních hornin, které jsou vystaveny působení přírodních činitelů. Tyto horniny jsou náchylnější k oxidaci, rychlejšímu zvětrávání a následnému uvolňování těžkých kovů do prostředí. K urychlení tohoto procesu mohou významnou měrou přispět i mikroorganismy (Agarwal, 2009).

Kromě zvětrávání hornin existuje řada dalších procesů, jejichž výsledkem je obohacování životního prostředí, resp. atmosféry těžkými kovy. Podle Lantzyho (1979) je možno tyto procesy rozdělit na tzv. procesy nízkoteplotní a vysokoteplotní. Mezi **nízkoteplotní procesy** se řadí např. sea spray.

**Sea spray** je označení pro mořské aerosolové částice, produkované přímo na povrchu oceánu při zlomu vlny, kdy se do ovzduší dostávají drobné bublinky, které následně praskají. Sea spray představuje z hlediska množství důležitý tok částic do atmosféry (Salter, 2015) a často bývá obohacen některými těžkými kovy jako Al, Cu, Fe, Pb, Zn (Rauch, 2009).

**Vysokoteplotní procesy** zahrnují zejména geotermální aktivitu, lesní požáry a lidské aktivity jako průmysl či spalování fosilních paliv (Lantzy, 1979). **Geotermální aktivitou** se rozumí procesy eruptivní i neeruptivní. Kromě sopek tak pojem mezi zdroje emisí, resp. těžkých kovů zahrnuje rovněž fumaroly<sup>1</sup>, gejzíry a jiné aktivity související s roztaveným magmatem v zemské kůře. Horniny jsou působením vysokých teplot a tlaků chemicky přeměňovány a do ovzduší je uvolňováno značné množství plynů (Gaudioso, 2013).

Dalším procesem, který je významným přirozeným zdrojem těžkých kovů, jsou **lesní požáry** (Agarwal, 2009). Lesní požáry jsou celosvětovým zdrojem stopových prvků a způsobují významné obohacování rostlinných pletiv o řadu prvků, např. Zn či Mo (Sigel, 2005).

#### 5.4) Antropogenní zdroje těžkých kovů

Přítomnost těžkých kovů v atmosféře je z převážné většiny způsobena lidskou činností (Zabochnicka-Świątek, 2014). Antropogenními zdroji těžkých kovů jsou především **kovozpracující průmysl** (Al, As, Cr, Cu, Fe, Zn), **další odvětví těžkého průmyslu a strojírenství** (As, Cd, Hg, Ni, Pb), **energetika a výroba elektrické energie** (As, Cd, Hg, Ni), **doprava** (Cu, Pb, Sb, V, Zn) a **hnojiva na bázi fosfátů v zemědělských oblastech** (Cd) (Harmens, 2010).

Lidská činnost výrazně narušila a pozměnila přirozené biogeochemické cykly. Ukazuje se, že v současnosti uvádí lidé do pohybu až polovinu množství kovů ve světovém koloběhu kovů, přičemž 95% roční lidské spotřeby kovů představují

---

<sup>1</sup> Fumarola je formou projevu sopečné činnosti, která vypouští do svého okolí páru a plyny.

Al, Cu, Fe, Zn (Rauch, 2009). Bradl (2005) uvádí porovnání množství přirozených a antropogenních emisí některých těžkých kovů. Např. pro Zn byly zjištěny hodnoty  $36 \times 10^3$  tun/rok přirozených emisí a  $840 \times 10^3$  tun/rok antropogenních. Pro Pb byl zjištěn rozdíl až stonásobný; přirozené emise Pb činí  $4 \times 10^3$  tun/rok, antropogenní  $400 \times 10^3$  tun/rok. Tato situace se ale pravděpodobně výrazně změnila přechodem na bezolovnatý benzín.

Těžké kovy byly též identifikovány jako **příměsi v palivech**, kde je jejich koncentrace značně proměnlivá a liší se mezi sebou i jednotlivé druhy paliv. Bylo např. zjištěno, že ropa obsahuje výrazně méně Ni a Pb než uhlí (Brimblecombe, 1996). Z uhlí obsahuje největší množství těžkých kovů obvykle lignit (Suchara, 2007). (Rauch, 2009) uvádí, že z hlediska emisí těžkých kovů jsou mobilní zdroje zanedbatelné oproti stacionárním zdrojům spalujícím uhlí, ve kterých vzniká naprostá většina emisí.

Velkým zdrojem těžkých kovů do atmosféry je **spalování uhlí a tepelné elektrárny**. Uhlí obsahuje proměnlivé množství těžkých kovů, nejčastěji v rozmezí mezi 1 – 100 mg/kg. Pro Cd se střední hodnoty pohybují okolo 2 mg/kg, pro Pb 75 mg/kg. Velké množství těchto těžkých kovů je společně s popelem a usazeninou z filtrů deponováno na skládkách. Přesto se nemalé množství těchto kovů dostává do atmosféry navázáno na **prachové částice**, které pomocí filtrů nedokáží být zachyceny. Např. velká uhelná elektrárna se 12 bloky při plném provozu emituje 4400 kg Pb a 70 kg Cd ročně (Hirner, 2000).

Další zdroj emisí představují **spalovny odpadů**. Až 6% domácího odpadu je tvořeno plasty, které jsou kvůli velkému podílu PVC zdrojem Cd. 1 kg suchého domácího odpadu obsahuje mezi 3 – 20 mg Cd a 80 – 2000 mg Pb. Navzdory filtrům, přes které zplodiny ve spalovnách odpadů prochází, se dostává určité procento těžkých kovů do atmosféry, u Pb se toto množství odhaduje na 0,7 %, u Cd až na 8 % (Hirner, 2000). Nicméně mnohé spalovny odpadů zavádí rozsáhlá **opatření na omezení emisí**, a zároveň splňují předepsané **emisní limity**, čímž jejich podíl na emisích těžkých kovů a znečišťování atmosféry značně poklesl. Mezi účinná protiemisní opatření patří různé filtry, částicové a elektrostatické odlučovače, mokrá či polosuchá vypírka a v případě Hg adsorpce na aktivním uhlí (Trozzi, 2013a)

Zajímavý zdroj těžkých kovů do ovzduší uvádí Trozzi (2013b). Emise těžkých kovů (zejména Hg) se uvolňují z **krematorií**. Emise Hg pochází ze zubních výplní a mohou se pohybovat mezi 5 – 10 g Hg v závislosti na počtu výplní a použitém typu. Hg i ostatní těžké kovy však mohou být odstraněny při použití vhodného částicového odlučovače či v případě Hg při použití zařízení, které je schopno odbourat páry.

Přestože globální antropogenní emise jsou značné a mají prokazatelný vliv na množství těžkých kovů v atmosféře, není význam přírodních emisí zanedbatelný. V konečném důsledku mohou mít větší vliv než emise antropogenní, což bylo zjištěno např. u Al, Co, Fe, Mn, Sm a Ti. Pro Cr, V a Ni jsou antropogenní emise jen nepatrně vyšší než přírodní. Pro As, Hg, Cu, Cd, Mo, Sb, Se, Sn a Zn naopak platí, že antropogenní emise značně převyšují přírodní. Nejvýznamnější nepoměr mezi přírodními a antropogenními emisemi se před přechodem na bezolovnatý benzín vyskytoval u Pb, u kterého se jako zásadní zdroj ukazovalo spalování benzínu s jeho příměsí (Lantzy, 1979).

### 5.5) Dlouhodobé trendy množství těžkých kovů v atmosféře

Kontaminace atmosféry má **globální charakter**. Za tento fenomén je mimo jiné zodpovědná **malá velikost částic**, které tak mohou být snadno transportovány vzduchem, a to i na velmi dlouhé vzdálenosti a po velmi dlouhou dobu (Zabochnicka-Świątek, 2014), v závislosti na tom, zda jsou v plynné nebo pevné formě (Agarwal, 2009). Významnou charakteristikou z hlediska znečištění atmosféry je nejen koncentrace dané látky v ovzduší, ale také **doba setrvání v atmosféře** – např. Pb setrvává v atmosféře 14 dní (Matějček, 2008).

Pro porovnání dlouhodobých trendů depozice těžkých kovů v Evropě může být použito mapování pomocí mečů (viz kapitola 7.3 Biomonitring), které v Evropě probíhá od roku 1990 každých 5 let, přičemž poslední mapování se uskutečnilo v roce 2005 za účasti 28 zemí Evropy (Harmens, 2010).

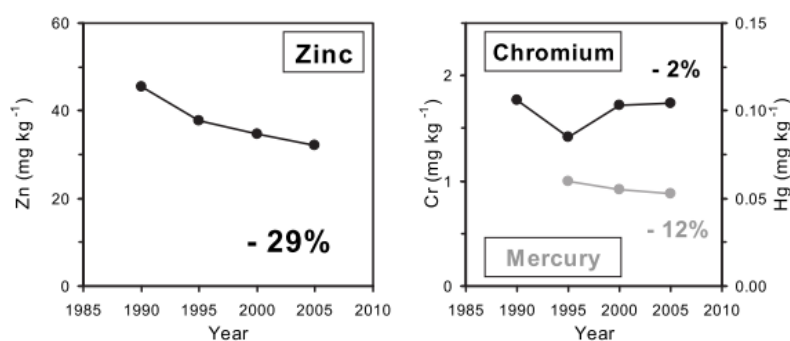
V Evropě je během uplynulých 40 let zaznamenáváno neustálé **snížování emisí** těžkých kovů. Tento trend lze názorně popsat na As a Cd, jejichž nejvyšší úroveň emisí v Evropě dosáhla během 60. let. První velký úbytek se datuje do 70. let, kdy byly do provozu zavedeny modernější technologie redukující množství

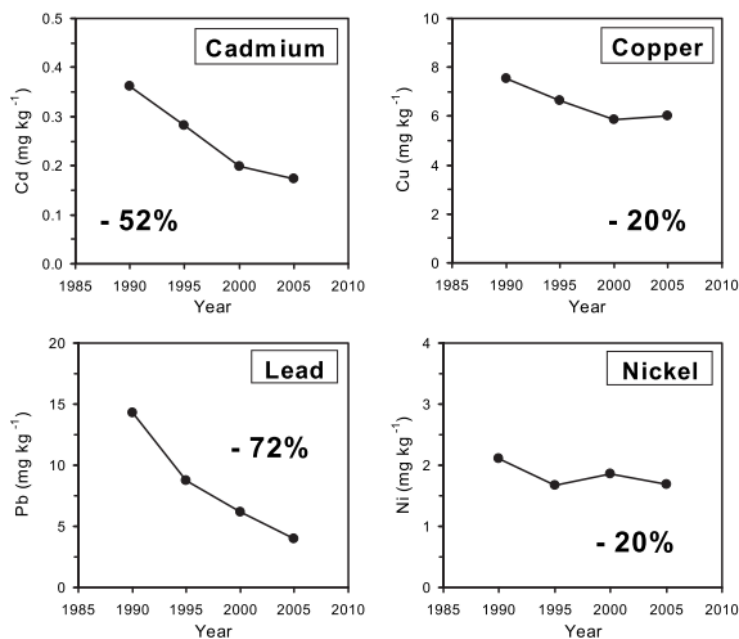
emitovaného prachu. Největší úbytek emisí As a Cd byl pozorován mezi lety 1990 a 2000 (Pacyna, 2007).

V letech 1995 a 1996 byl v Evropě zaznamenán úbytek většiny těžkých kovů v atmosféře. Došlo k tomu hlavně z důvodu zpřísnění legislativy, zlepšení technologií, odsíření a uzavření nevyhovujících průmyslových závodů (Rühling, 1998). Úbytek emisí těžkých kovů reflektuje politické a ekonomické změny v zemích východní Evropy v 90. letech, kdy došlo k transformaci ekonomiky z centrálně plánované na tržní (Pacyna, 2007).

Se zavedením bezolovnatého benzínu došlo k výraznému poklesu množství Pb, a to navzdory nárůstu intenzity dopravy (Rühling, 1998). V roce 1985 pověřila EU všechny členské státy, aby začaly zavádět bezolovnatý benzín a bylo stanoveno rovněž maximální povolené množství příměsi Pb, jež činí 0,15 g/l. Aarhuská úmluva, podepsaná v roce 1998 téměř všemi evropskými státy, zavedla výhradní používání **bezolovnatého benzínu** do roku 2005, což mělo za následek významný úbytek emisí Pb v celé Evropě (Pacyna, 2007).

Rovněž v roce 2005 byl následován **pozitivní trend** snižování emisí i depozice těžkých kovů. Nejnižší hodnoty koncentrací těžkých kovů sledovaných ve stélkách mechů byly obecně zjištěny ve Skandinávii, Pobaltských státech a na severu Velké Británie. Naopak nejvyšší hodnoty byly nejčastěji zjištěny v Belgii a v jihovýchodní Evropě. Mezi lety 1990 a 2005 se nejvíce snížila depozice As, Cd, Fe, Pb, V (52 – 72 %) a dále Cu, Ni, Zn (20 – 30 %). Signifikantní úbytek nebyl zaznamenán u Hg (12 %) a Cr (2 %). Trendy zjištěné pomocí biomonitoringu mechů, patrné z grafů na obrázku č. 1, odpovídají výstupním údajům programu EMEP (Harmens, 2010).





Obr. č. 1 – biomonitoring mechů 1990 – 2005 (Harmens, 2010)

Tabulka č. 2 udává hodnoty koncentrace těžkých kovů zjištěné na území evropských států během výzkumu v roce 2005. Kromě výsledků pro Českou republiku jsou v tabulce pro porovnání zahrnuty i výsledky sousedních států.

Země	Medián [mg.kg <sup>-1</sup> ]									
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Česká republika	0,29	0,23	1,15	5,23	409	0,045	1,41	4,94	1,47	33,3
Německo	0,61	0,21	2,36	7,27	328	0,035	1,16	3,69	1,09	46,7
Polsko <sup>1)</sup>		0,25		5,58	300		1,64	5,09		34,1
Slovensko		0,50		14,9	840	0,088	3,92	12,3	3,34	48,9

1) měření probíhala na území národních parků

Tab. č. 2 – hodnoty koncentrace těžkých kovů během výzkumu v r. 2005 (Harmens, 2010)

### 5.6) Aktuální situace v ČR a místní zdroje těžkých kovů

Rühling (1998) uvádí místní „hot spots“ pro Českou republiku, kde jsou systematicky pozorovány nejvyšší hodnoty atmosférické depozice těžkých kovů. Jsou to zejména lokality v **severních Čechách** v oblasti tzv. „černého trojúhelníka“ a v uhelné pánvi na **severní Moravě**. Obě lokality jsou ovlivňovány průmyslovou činností a těžbou uhlí a rovněž přeshraničním přenosem polutantů z průmyslových oblastí sousedních zemí. Dalšími

znečištěnými lokalitami jsou **Jizerské hory a Krkonoše**, které jsou taktéž ovlivněny jak domácí průmyslovou činností, tak i dálkovým přenosem polutantů. Na Moravě patří ke znečištěným lokalitám **Beskydy**.

Ze závěrů MŽP ČR (2012) vyplývá, že za posledních 20 let se stav životního prostředí výrazně zlepšil, stále však není, zejména pokud jde o kvalitu ovzduší, vyhovující a představuje v zasažených oblastech rizika pro lidské zdraví a ekosystémy. Neuspokojivý stav životního prostředí je na plošně nevelkých územích (především městské aglomerace a průmyslové regiony), kde však žije značná část obyvatel ČR.

Významným problémem kvality ovzduší v České republice i nadále zůstávají **nadlimitní koncentrace PM<sub>10</sub>**, kterým je vystaven vysoký podíl obyvatelstva. Imisní limit pro 24hodinovou průměrnou koncentraci PM<sub>10</sub> byl v roce 2010 překročen na 21,2 % území, nadlimitním koncentracím bylo vystaveno 48 % obyvatel ČR (MŽP ČR, 2010). V roce 2014 byl denní imisní limit PM<sub>10</sub> překročen na 8,1 % území ČR s cca 24,4 %. Z lokálního hlediska je nejzávažnější situace v **aglomeraci Ostrava/Karviná/Frýdek-Místek**, kde jsou vysoké koncentrace způsobeny nejen českými zdroji, ale také přenosem emisí z Polska. Emise Ostravské průmyslové aglomerace patří dlouhodobě k nejvyšším v Evropě, a to i přes rozsáhlé investice do inovací a systematické zlepšení kvality ovzduší od poloviny 90. let minulého století (ČHMÚ, 2015).

Česká republika si dává za cíl do roku 2020 udržet emise těžkých kovů a POPs pod úrovní roku 1990 a dále je snižovat. Tohoto cíle by mělo být dosaženo pomocí navržených opatření, např. snížit do roku 2020 emise PM<sub>2,5</sub> a dalších znečišťujících látek obnovou spalovacích zdrojů v domácnostech a zajistit jejich řádný provoz a účinnou kontrolu. Zásadní význam má rovněž účinná spolupráce se sousedními zeměmi s cílem eliminace příhraničních přenosů látek znečišťujících ovzduší a zlepšení kvality ovzduší v příhraničních regionech (MŽP ČR, 2010).

### 5.7) Metody snižování emisí

Technologické parametry různých průmyslových procesů mají významný vliv na emise těžkých kovů do atmosféry. Spálení stejného množství paliva či produkce stejného množství výrobků, avšak za použití jiných **technologií**, představuje rozdíl v emisích těžkých kovů a jiných polutantů často až o několik řádů (Pacyna, 1989). Pacyna (1989) uvádí podmínky, na kterých je závislé množství emisí těžkých kovů:

1. kontaminace fosilních paliv a ostatních surových materiálů těžkými kovy
2. fyzikálně chemické vlastnosti těchto těžkých kovů, určující jejich chování během průmyslového zpracování surovin
3. technologie v průmyslu
4. účinnost kontrolních zařízení

Zatímco první dvě vlastnosti nejsou ovlivnitelné, v druhých dvou tkví možnost účinného snižování emisí. Zatímco emise z velkých provozů jako elektrárny, teplárny apod. jsou stále efektivněji kontrolovány pomocí různých typů elektrostatických odlučovačů a odsiřovacích jednotek, emise z **domácích topenišť** jsou stále převážně bez kontroly. To představuje závažný problém nejen z hlediska kontroly emisí, ale také proto, že v domácích topeništích bývají většinou spalovány **nejméně kvalitní typy paliva**, komunální odpad apod. (Pacyna, 2007). ČHMÚ (2015) uvádí, že v roce 2014 se sektor lokálního vytápění domácností podílel na emisích PM<sub>10</sub> z 37,8 % a na emisích PM<sub>2,5</sub> z 55,3 %.

Z hlediska dalšího snižování emisí je proto nezbytné zaměřit se do budoucna právě na domácí topeniště. Jedním z možných řešení by bylo zavádění ústředního topení, substituce nekvalitního paliva palivem ekologickým, bioplynem apod. Další možností, jak výrazně omezit emise těžkých kovů z jejich hlavních antropogenních zdrojů, je rozsáhlejší zavádění **obnovitelných zdrojů energie** a tím omezení spalování uhlí (Pacyna, 2007).

### 6) Atmosférická depozice

Atmosférická depozice představuje významný **propad** (sink) látek z ovzduší. V důsledku existence celé řady procesů, které se souhrnně označují jako depozice, nedochází v atmosféře ke kumulaci látek, ale látky jsou zde ve stavu **dynamické rovnováhy** (Braniš, 2011). Atmosférická depozice je tedy



významným procesem, který se výraznou měrou podílí na **samočištění atmosféry** (Hobbs, 2000). Polutanty přítomné v atmosféře v plynné formě a navázané na pevné (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>) či tekuté aerosolové částice jsou spontánně deponovány směrem k zemskému povrchu ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}/\text{rok}$ ) působením zemské gravitace (Suchara, 2007).

Pomocí depozice atmosféra odstraňuje látky, které jsou do ní emitovány nebo které zde vznikají v důsledku chemických reakcí. Pro ostatní složky prostředí (hydrosféru, pedosféru, kryosféru a biosféru) však představuje často velmi významný **zdroj znečišťujících látek** (Braniš, 2011; Hůnová, 2004).

Depozice potenciálně škodlivých látek z atmosféry do ekosystému je nežádoucím důsledkem znečištění ovzduší. V současnosti se věnuje velká pozornost zejména acidifikaci a eutrofizaci prostředí. Vystavení ekosystému zátěži v podobě těžkých kovů může být důležité pro pochopení principu šíření znečištění. Mechanismus působení těžkých kovů však prozatím není zcela prozkoumán (Erisman, 1995).

### 6.1) Rozdělení atmosférické depozice

Atmosférická depozice má složku suchou a mokrou. **Mokrá depozice** (wet deposition) je spojena s atmosférickými srážkami, ať už vertikálními (déšť, sníh, kroupy) či horizontálními (námraza, jinovatka, mlha), zvanými též usazené nebo okultní. Atmosférické srážky obsahují v různých koncentracích prakticky veškeré látky, které se v atmosféře vyskytují (Braniš, 2011). Mokrá depozice je důsledkem procesů **rain-out** („vypršení“) a **wash-out** („vymývání“) z atmosférických srážek (Erisman, 1995).

**Suchá depozice** (dry deposition) představuje proces, při němž jsou plyny, tuhé látky a aerosoly deponovány z atmosféry přímo na vegetaci, půdu či objekty (Erisman, 1995). Vyskytuje se zejména v klimaticky sušších oblastech popř. v době bez přítomnosti srážek (Suchara, 2007). Je mnohem pomalejším procesem než depozice mokrá, na rozdíl od ní však probíhá neustále, zatímco mokrá atmosférická depozice je dějem epizodickým. Podíl suché depozice na celkové atmosférické depozici vzrůstá v tzv. impaktních oblastech, tj. oblastech

pod přímým vlivem emisních zdrojů, zejména města a průmyslové aglomerace (Braniš, 2011).

Rychlost depozice plyných polutantů, jemných partikulárních částic (PM) a ultrajemných částic (UFP) je většinou extrémně pomalá. Z tohoto důvodu mohou být polutanty, které se nejčastěji asociují s jemným aerosolem (např. Hg, Pb), transportovány na velmi **dlouhé vzdálenosti** a deponovány tisíce kilometrů od místa jejich vzniku. Měření suché depozice je proto velmi náročné a nákladné, je měřena pouze výjimečně na speciálních stanicích. Jakákoli srážková událost může rychlost depozice značně zvýšit. Nejvíce polutantů je z atmosféry vymýváno na začátku srážkové události, popř. během hustých srážek (Suchara, 2007). Dálkový přenos, chemické a fyzikální přeměny polutantů i jejich výsledná depozice jsou silně závislé na meteorologických podmínkách, a tudíž se meziročně výrazně liší. Pro suchou depozici byla zjištěna **průměrná meziroční odchylka** 6 – 9 %, pro mokrou depozici 20 % a pro celkovou depozici 11 – 14 % (Andersson, 2007).

Speciálním případem je **okultní depozice** (occult deposition), při které jsou polutanty deponovány mlhou. **Celková depozice** (total deposition) je pak tvořena součtem suché, mokré a okultní depozice (Erisman, 1995).

## 6.2) Kritické zátěže

S atmosférickou depozicí úzce souvisí pojem kritická zátěž, která je definována jako *„nejvyšší depozice acidifikujících sloučenin, která ještě nepůsobí chemické změny vedoucí k dlouhodobým škodlivým účinkům na strukturu a funkci ekosystémů“*. Definice se vztahuje na ekosystémy suchozemské i vodní a acidifikujícími sloučeninami se rozumí sloučeniny síry a dusíku. Kromě síry a dusíku začíná být pozornost věnována určení kritických zátěží i pro jiné znečišťující látky, a to pro těžké kovy a perzistentní organické polutanty, tzv. POPs (Hůnová, 2004).

Acidifikace půd je rovněž spjata s problematikou těžkých kovů, neboť pohyblivost těžkých kovů v půdě ovlivňuje hodnota pH. Okyselení půdy může způsobit vymývání těžkých kovů do hlubších vrstev půdy, a tím i do podzemních vod. Při vyšších koncentracích těžkých kovů v půdě může docházet k její

degradaci, tedy i ke zhoršení podmínek pro růst rostlin. Akumulace těžkých kovů v půdě tak v konečném důsledku představuje rostoucí potenciální nebezpečí nejen pro rostliny, ale i pro živočichy (Volná, 2011).

Kritická zátěž je **indikátorem trvalé udržitelnosti ekosystémů**, neboť poskytuje informaci o maximální únosné dávce škodlivé látky pro ekosystém, při jejímž nepřekročení se snižuje riziko poškození ekosystému (Hůnová, 2004).

## 7) Způsoby odběru atmosférické depozice

Existují specifické metody odběru mokré a suché depozice, pro účely této práce budou blíže popsány pouze postupy měření mokré depozice.

### 7.1) Vertikální srážky

Vzorek **vertikálních (padajících) srážek** lze odebrat třemi způsoby. Při odběru vzorků za účelem analýzy obsahu kovů se doporučuje použít **wet-only kolektor**, který je otevřen pouze během srážkové události pro odběry čisté srážky bez příměsi suché depozice. Je možno použít i **bulk kolektory**, které jsou exponovány nepřetržitě, a odebraný vzorek obsahuje kromě vertikální srážky též nedefinovanou část suché depozice. Bulk kolektory tedy většinou vykazují odlišnou výslednou koncentraci kovů než wet-only kolektory (Sigel, 2005). Sánka (1996) uvádí, že hodnoty depozice zjišťované pomocí bulk kolektorů jsou u jednotlivých látek o 10 – 60 % vyšší než hodnoty naměřené pomocí wet-only kolektorů. Průměrná meziroční odchylka v oblastech s velmi malým podílem suché depozice je mezi wet-only a bulk kolektorem zanedbatelná (Sigel, 2005).

Pro většinu těžkých kovů je dominantní mechanismus odstraňování z atmosféry skrze mokrou depozici, která může zachytit třikrát až čtyřikrát větší množství kovů než suchá depozice, v závislosti na době setrvání v atmosféře a meteorologických faktorech (Deboudt, 2004).

Třetím možným typem odběru je metoda **throughfall**, která se považuje za nejlepší možný odhad celkové atmosférické depozice. Odběrové nádoby jsou exponovány pod lesním porostem, kde koruny stromů velmi účinně „vyčesávají“ suchou depozici a ta se dostává spolu s depozicí mokrou do odběrových nádob (Braniš, 2011).

Přenos látek v podkorunových srážkách (throughfall) a srážkách stékajících po kmeni stromů popř. stonku rostlin, označovaných jako **stemflow**, je většinou výrazně větší než ve srážkách, které s rostlinnými pletivy do kontaktu nepřijdou (incident precipitation). Změna složení vody při kontaktu s rostlinnými pletivy bývá prisuzována látkové výměně v korunách stromů (canopy exchange) a suché depozici (Erisman, 1995). Zatímco měření „nepodkorunových“ srážek slouží k monitorování depozice z atmosféry na různé recipienty, měření podkorunových srážek slouží zejména ke stanovení míry **zátěže lesní půdy**. Určení vztahu mezi těmito metodami slouží k odhadu vztahu mezi zátěží půdy a emisemi (Heij, 1997).

### 7.2) Horizontální srážky

Odběry **horizontálních (usazených) srážek** jsou poměrně komplikované. Braniš (2011) uvádí, že se provádí pasivními či aktivními odběrovými zařízeními, např. nasávání vzduchu čerpadlem. Odběrné zařízení je opatřeno strunami, které zachytávají mlžné kapičky a stékají do kolektorové nádoby. Pasivní odběrná zařízení zpravidla odeberou vzorek tak malý, že jej není možné využít pro chemickou analýzu jednotlivých epizod.

### 7.3) Biomonitoring

Kromě zařízení odebírajících atmosférické srážky je možno využít některé **bioindikátory**, např. mechy. Tato metoda je založena na faktu, že zejména **terestrické druhy mechů** získávají většinu živin přímo ze srážek a suché depozice, pouze velmi malá část je přijímána ze substrátu (Harmens, 2010). Mechy tak ve svých stélkách zachytávají a akumulují chemické látky přímo z atmosféry resp. srážek (Sigel, 2005). Tato metoda, vyvinutá v 60. letech 20. století, představuje jednoduchou, a oproti tradičním metodám levnou variantu odběru depozice (Harmens, 2010).

Zajímavou metodou pro indikaci těžkých kovů v atmosféře je zkoumání **prachu z domácností**. Přibližně 20 až 40 % tohoto prachu pochází z venkovní půdy (Žibret, 2009), někteří autoři udávají až 95 % (Rasmussen, 2001). Tyto hodnoty jsou závislé na širokém spektru faktorů specifických pro sledované stanoviště a též na metodologickém přístupu.

Složení domácího prachu a původ těžkých kovů v něm obsažených jsou vyhodnocovány v závislosti na koncentraci těžkých kovů v okolní půdě. Prach z domácností je použit k vystopování různých zdrojů částic, které jsou nosičem těžkých kovů, a navíc je používán k rozlišení mezi bývalými environmentálními zátěžemi a současnými atmosférickými emisemi (Žibret, 2009).

## 8) Historie a současnost výzkumu atmosférické depozice

Složení zemské atmosféry fascinovalo přírodní vědce odjakživa. Teprve však v 17. století bylo objeveno, že atmosféra je tvořena směsí plynů, později v 18. století byly dusík a kyslík identifikovány jako hlavní složky této směsi (Brimblecombe, 1996).

Historická data o znečištění ovzduší ve světě jsou stará několik století (Zapletal, 2014), avšak od dob antiky až do poloviny 20. století se zátěž atmosféry týkala téměř výhradně urbanizovaných oblastí, respektive měst. Teprve okolo roku 1960, kdy byl zaznamenán enormní nárůst emisí, se začalo znečištění ovzduší stávat globálním problémem. První poznatky o škodlivosti těžkých kovů na prostředí se však datují již do poloviny **16. století**, kdy byly popsány škody na vegetaci a zvířatech způsobené prachem s příměsí arsenu a v té době vznikla i dodnes platná definice škodliviny: *sola dosis facit venenum* – akutní jedovatý účinek je závislý na množství látky (Möller, 2003).

Počátky výzkumu v oblasti atmosférické depozice byly spjaty s dvěma různými důvody. Prvním byl výzkum v souvislosti s rostlinnou výživou. Druhým důvodem bylo podezření negativního vlivu atmosférického znečištění na lidské zdraví s důrazem na spojitost zdravotních obtíží po vystavení lidského organismu vysoké koncentraci znečišťujících látek (Erisman, 1995). V polovině **19. století** se pozornost vědců začala stále více obracet k problému znečištění ovzduší, přičemž výzkumy a pozorování se týkaly převážně kyselých dešťů. Na mnoha místech Evropy byly odebírány vzorky dešťové vody za účelem chemické analýzy (Möller, 2003).

Od **70. let 20. století** se datují pravidelná měření chemického složení srážek monitorovacími sítěmi v celosvětovém, regionálním i národním měřítku (Hůnová, 2004).

## 8.1) Atmosférická depozice v České republice

V České republice se systematické sledování chemického složení atmosférických srážek provádí od roku **1974**, kdy bylo měření zahájeno na stanici Hrádek u Pacova (Moldan, 1991).

Současná síť pro monitorování chemického složení srážek je velmi ucelená. Stanice pokrývají poměrně rovnoměrně celé území ČR a reprezentují různá prostředí – relativně čistá (stanice horské a regionální, které nejsou pod bezprostředním vlivem emisních zdrojů, ale jsou ovlivněny dálkovým přenosem znečišťujících příměsí) i antropogenně značně ovlivněná (stanice městské a průmyslové). Stanice jsou spravovány několika organizacemi: ČHMÚ, ČGS, VÚV, VÚLHM a AV ČR. Většina lokalit je vybavena odběrem typu wet-only, v čistých oblastech s minimální hladinou suché depozice se používají i odběry typu bulk. Data ze všech lokalit jsou shromažďována v jednotné databázi **ISKO ČHMÚ** a jsou v tabelární formě prezentována v numerických ročenkách ČHMÚ (Braniš, 2011; Hůnová, 2004).

Kritéria pro umístění odběrového zařízení, odběr vzorku, jeho uchování a příprava pro analýzu i všechny metody chemické analýzy jednotlivých složek upravuje metodika ČHMÚ.

## 9) Frekvence vzorkování

US EPA (2001) uvádí několik frekvencí odběru, které se v praxi používají v závislosti na typu depozice, kterou je třeba odebírat. Pro měření suché depozice je doporučeno použít **12 hodinové vzorkování**, neboť na vzorky suché depozice významně působí změna teploty a vlhkosti, které by mohly při dlouhé prodlevě mezi měřením a analyzováním vlastnosti vzorku pozměnit. Pro suchou depozici je rovněž možno použít **denní vzorkování**, které je ale jinak považováno za nejvhodnější variantu pro mokrou depozici. Denní odběr poskytuje nejmenší prostor pro kontaminaci vzorku např. cizorodými částicemi. Použití delší frekvence vzorkování, tzn. **týdenní** nebo **měsíční**, je adekvátní, pokud měření atmosférické depozice probíhá kontinuálně delší dobu.

## 10) Instrumentální metody prvkové analýzy

Monitoringu stopových prvků, resp. těžkých kovů je věnována v posledních desetiletích velká pozornost, zejména z důvodu narůstajícího množství těchto látek v prostředí. Analytická měření se tak stala nedílnou součástí environmentálního managementu (Sarkar, 2002).

Kromě klasických analytických metod jako např. gravimetrie či titrace, se v praxi stále častěji používají **instrumentální metody** analýzy, které mají oproti klasickým metodám několik výhod. Zejména při stanovování stopových a ultrastopových množství je zásadní výhodou **vysoká citlivost** a velmi **malé detekční limity** (řádově  $10^{-6}$ ), díky kterým lze detekovat např. těžké kovy ve vzorku atmosférické depozice, které jsou obecně zastoupeny ve velmi malých koncentracích. Mezi další výhody patří univerzálnost, jednoduchost, časová a finanční nenáročnost, možnost práce v počítačovém prostředí a možnost multiprvkové analýzy, při které se na rozdíl od jednoprvkových metod simultánně detekuje např. 10 prvků (Alfassi, 1998).

Na základě pokroků v oblasti analytických metod došlo k **přezkoumání** do té doby platných výsledků pro stopové prvky a k rozšíření poznatků o nich. Změny se dotkly zejména upravení intervalů hodnot některých prvků. U některých prvků byly „normální“ hodnoty jejich výskytu zúženy, u jiných dokonce poklesly o několik řádů. Díky analytickým metodám byly rovněž učiněny poznatky o významném vlivu stopových prvků na lidské zdraví (WHO, 1996).

V následujících kapitolách jsou blíže popsány vybrané analytické metody, které se uplatňují při stopových a ultrastopových analýzách, a lze je tak využít k determinaci těžkých kovů ve vzorcích.

### 10.1) Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je jednoduchá a spolehlivá metoda, která je zároveň nejpoužívanější metodou při kvantitativní analýze těžkých kovů ve vzorcích. Použitelná je zejména v případě, že vzorky jsou ve formě roztoku nebo snadno rozpustitelné. AAS je převážně **jednoprvková metoda**. Ačkoli i touto metodou se dají provádět simultánní multiprvkové detekce, existují pro tyto účely vhodnější metody, např. ICP-MS (Sarkar, 2002).

U metody AAS je měřena specifická absorpce elektromagnetického záření atomy v jejich základním stavu, odpovídající spektrální čáře elektronové excitace v elektronovém obalu volného atomu analyzovaného prvku. Zdrojem monochromatického záření je **HCL lampa** (hollow cathode lamp) emitující spektrum detekovaného prvku. Stanovení konkrétního prvku je podmíněno použitím specifické lampy, která emituje vlnové délky odpovídající spektrálním čarám tohoto prvku, čehož je dosaženo tím, že katoda lampy je daným prvkem tvořena či potažena (Sarkar, 2002). HCL se skládá z katody tvořené stanovovaným prvkem a wolframové anody, které jsou uzavřené v prostředí se sníženým tlakem a vyplněném inertním plynem (Adachi, 2004). Pro vlastní detekci je využita pouze jedna spektrální čára, která je měřeným prvkem nejvíce absorbována, což je zajištěno **monochromátorem**. Za monochromátorem je umístěn detektor, nejčastěji **fotonásobič**, který měří míru absorpce záření (Sarkar, 2002).

Vzorky jsou nejčastěji v kapalném skupenství, z tohoto důvodu musí být analyt nejprve vaporizován a ionty následně atomizovány. Na základě způsobu atomizace se vyčleňuje několik podtypů AAS (Sarkar, 2002).

V **plamenové spektrometrii (FAAS)** probíhá atomizace zamlžováním do plamene (Sarkar, 2002). Vzorek je ve formě roztoku přiváděn do plamene, jehož vysoká teplota převede kovové ionty do podoby atomů ve formě mlhy, resp. páry. Atomová mlha existuje v základním elektronovém stavu, proto je schopna absorbovat záření vhodné vlnové délky (Adachi, 2004). Mez detekce je pro většinu prvků 10 – 20  $\mu\text{g.l}^{-1}$  a FAAS je použitelná pro analýzy vzorků s koncentrační úrovní stanovovaných prvků od 50 – 100  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Metoda FAAS je aplikovatelná pro detekci asi 70 prvků a je hlavní metodou při detekci Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Na, M, Mg, Zn (Sarkar, 2002).

V případě ultrastopové analýzy se nejčastěji používá **elektrotermická atomizace (ET-AAS)**, jejíž detekční limity jsou řádově stokrát menší než detekční limity FAAS, tedy 0,05 – 0,1  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Plamen je nahrazen elektricky zahřívanou grafitovou kyvetou, jejíž teplota dosahuje až atomizační teploty pohybující se okolo 3000 K v závislosti na stanovovaném prvkem (Adachi, 2004).



ET-AAS je jednoprvková metoda a pro každý stanovovaný prvek specifická. Výhodou této metody oproti FAAS je potřeba velmi **malého množství analytu**, a zároveň její **vysoká citlivost** (Fishbein, 1987). Vysoká citlivost ET-AAS je dána skutečností, že na absorpci záření se podílí veškeré množství vzorku a atomizace probíhá na malém prostoru. ET-AAS je použitelná asi pro 60 prvků a přednostně se používá pro stanovování Ag, Au, Be, Bi, Co, Cd, Cr, In, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn (Sarkar, 2002).

### **10.2) Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)**

ICP-MS je **multiprvková** analytická metoda s možností detekce jednotlivých izotopů prvku. (Thomas, 2013).

ICP-MS vznikla spojením indukčně vázané plazmy a hmotnostní spektrometrie. **Indukčně vázaná plazma** se používá jako zdroj iontů, zajišťující téměř kompletní rozklad vzorku na jednotlivé atomy (Sarkar, 2002). Vzorek je do plazmy veden ve formě aerosolu. Průchodem přes jednotlivé části plazmy o různé teplotě je vzorek nejprve vysušen a následně vaporizován, atomizován a ionizován (Thomas, 2013). Ionizační podmínky ICP vedou k vysoce efektivní ionizaci. **Hmotnostní spektrometrie** je jednoduchá metoda, která odděluje ionty na základě poměru jejich hmotnosti a náboje ( $m/z$ ). V ICP-MS se nejčastěji používají dva typy hmotnostních analyzátorů – kvadrupolový a magnetický. **Kvadrupolový** analyzátor je tvořen čtyřmi tyčovými elektromagnety. Ionizované prvky obsažené ve vzorku jsou vedeny ve formě iontového svazku urychleného elektrickým polem do kvadrupolového analyzátoru, ve kterém je průběžně měněno elektromagnetické pole v závislosti na detekovaném prvku, čímž jsou identifikovány jednotlivé ionty na základě své atomové hmotnosti. V případě požadavku vysokého rozlišení se používá **magnet** se statickým elektromagnetickým polem. Po odchodu z plazmy jsou ionty urychlené a prochází elektromagnetickým polem magnetu, kde jsou v jednom bodě odkloněny v závislosti na své hmotnosti. Míra odklonění se zvyšuje se zvyšujícím se poměrem hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) prvku. Skenováním elektromagnetického pole lze pozorovat hmotnostní spektrum (Sarkar, 2002). Poměr  $m/z$  je konstantní pro jednotlivé prvky. Např. pro Cd je tato hodnota 111, Cr 52, Pb 208 atd. (Taylor, 2001).

ICP-MS je účinná i při detekci velmi malých koncentrací prvků v analytu, 1 – 10 ng.l<sup>-1</sup> při použití kvadrupólového analyzátoru, 0,01 – 0,1 ng.l<sup>-1</sup> s využitím magnetu. Další výhodou této metody je i její **vysoká přesnost** (Sarkar, 2002). Díky schopnosti ultrastopové detekce (Thomas, 2013) je ICP-MS vhodnou metodou pro detekci těžkých kovů. Používá se pro detekci Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Cb, Sb, Se, Th, Tl, U, V, Zn (Sarkar, 2002).

## 11) Politický a legislativní rámec ochrany ovzduší

Přítomnost těžkých kovů v atmosféře, jejich monitoring i účinné snižování jejich množství je jeden ze zájmů státní i mezinárodní politiky ochrany ovzduší.

### 11.1) Legislativa ČR

Ochrana ovzduší představuje významnou součást **Státní politiky životního prostředí České republiky**, která vymezuje plán na realizaci efektivní ochrany životního prostředí v České republice. Mezi hlavní cíle patří snaha o minimalizaci negativních dopadů lidské činnosti na životní prostředí, včetně dopadů přesahujících hranice státu, a přispět tak k zlepšování kvality života v Evropě i celosvětově (MŽP ČR, 2012).

Základním právním předpisem, který v České republice upravuje problematiku ochrany ovzduší, je **zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší**, který je doplňován prováděcími předpisy ve formě nařízení vlády nebo vyhlášek Ministerstva životního prostředí. Cílem tohoto zákona je snižování úrovně znečišťování tak, aby byla omezena rizika pro lidské zdraví, dále snížení zátěže životního prostředí a ekosystémů látkami vnášenými do ovzduší a vytvoření předpokladů pro regeneraci složek životního prostředí postižených v důsledku znečištění ovzduší.

Míra znečištění ovzduší je objektivně zjišťována monitorováním koncentrací znečišťujících látek venkovního ovzduší (imisi) v přízemní vrstvě atmosféry sítí měřících stanic. Znečišťující látky, které jsou sledovány a hodnoceny vzhledem k prokazatelně škodlivým účinkům, mají stanoveny **imisní limity**. Při hodnocení kvality ovzduší jsou porovnávány zjištěné úrovně koncentrací s příslušnými imisními limity, případně s přípustnými četnostmi překročení těchto limitů (ČHMÚ, 2015).

## 11.2) Emisní a imisní limity

Ve smyslu zákona č. 201/2012 Sb. se **emisním limitem** rozumí nejvýše přípustné množství znečišťující látky nebo skupiny znečišťujících látek vnášené do ovzduší ze stacionárního zdroje. **Imisní limit** pak představuje nejvýše přípustnou úroveň znečištění ovzduší stanovenou tímto zákonem [62].

Hodnoty imisních limitů vycházejí z doporučených (směrných) hodnot Světové zdravotnické organizace (WHO), kterou byly určeny na základě řady epidemiologických studií. Tyto hodnoty vychází ze závěrů týkajících se zdravotních dopadů znečištění ovzduší a neberou v potaz otázky týkající se ekonomické a technické proveditelnosti. Z tohoto důvodu mohou být hodnoty imisních limitů stanovených legislativou vyšší, ale proces směřující ke splnění směrných hodnot WHO musí být všeobecně podporován (WHO, 2013).

Imisní limity stanovené zákonem [62] a doporučené hodnoty WHO jsou patrné z tabulek č. 3 a 4.

Znečišťující látka	Doba průměrování	Imisní limit [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	Max. počet překročení	Směrná hodnota WHO [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
Pb	1 kalendářní rok	0,5	0	0,5
Částice PM <sub>10</sub>	24 hodin	50	35	50
Částice PM <sub>10</sub>	1 kalendářní rok	40	0	20

Tab. č. 3 – imisní limity vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a max. počet jejich překročení [62]

Znečišťující látka	Doba průměrování	Imisní limit v PM <sub>10</sub> [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	Směrná hodnota WHO [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
As	1 kalendářní rok	0,006	není stanoveno
Cd		0,005	5
Ni		0,02	není stanoveno

Tab. č. 4 – imisní limity vyhlášené pro ochranu ekosystémů a vegetace [62]

## 11.3) Legislativa EU

Jakožto člen Evropské unie klade Česká republika v oblasti životního prostředí důraz na plnění závazků plynoucích ze schválené **environmentální legislativy EU** a z členství v mezinárodních organizacích jako OSN či OECD (MŽP ČR, 2012).

Základním strategickým dokumentem EU v oblasti posuzování a řízení kvality ovzduší je **Tematická strategie o znečišťování ovzduší**. Cílem Strategie v souladu s 6. akčním programem pro životní prostředí, je dosáhnout „úrovně jakosti vzduchu, která nepředstavuje rizika pro lidské zdraví a pro životní prostředí, ani na ně nemá výrazně negativní dopad“. Na základě Strategie z roku 2005 provedla Evropská komise komplexní přezkum stávající politiky EU v oblasti ochrany ovzduší a výsledkem bylo přijetí balíčku opatření **Clean Air Policy Package** v roce 2013, který mimo jiné vytyčil nové cíle kvality ovzduší pro období do roku 2030 (ČHMÚ, 2015).

Hlavními nástroji ochrany a zlepšení kvality ovzduší v rámci EU jsou Směrnice 2008/50/ES, o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduším pro Evropu, Směrnice 2004/107/ES, o obsahu arsenu, kadmia, rtuti a PAH ve vnějším ovzduší, Směrnice 2001/81/ES, o národních emisních stropcích pro některé látky znečišťující ovzduší, Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU, o průmyslových emisích (ČHMÚ, 2015).

Jednou z agentur EU je **Evropská agentura pro životní prostředí** (EEA), jejímž cílem je napomáhat členským státům činit rozhodnutí v oblasti environmentální politiky, integrovat environmentální záměry do politických rozhodnutí, podporovat udržitelný rozvoj a napomáhat zlepšení životního prostředí v Evropě (EEA, 2016). Na otázky týkající se kvality ovzduší, znečištění emisemi a změn klimatu je zaměřeno jedno z tematických center spadající pod EEA, **Evropské tematické centrum ovzduší a změn klimatu** (ETC-ACC). Integraci a koordinaci informací a výstupů jednotlivých center a EEA jako celku zajišťuje Evropská informační a pozorovací síť pro životní prostředí, síť **Eionet**, která sdružuje odborníky a národní organizace členských států (EEA, 2016).

Každoroční výsledky měření emisí v evropských státech publikují EEA a ETC-ACC prostřednictvím nástrojů v rozhraní **CORINAIR**. Tyto nástroje umožňují transparentní, standardizované, a tím konzistentní a porovnatelné shromažďování dat o emisích (EEA, 2013). Informace o emisích z průmyslových zařízení, včetně emisí těžkých kovů, jsou poskytovány rovněž prostřednictvím **Evropského registru úniků a přenosů znečišťujících látek** (E-PRTR). Jedná se o veřejně přístupnou databázi o znečišťujících látkách, jejich únicích a

přenosech, která si dává za cíl zlepšit přístup veřejnosti k informacím týkajícím se znečišťování životního prostředí prostřednictvím koherentního a integrovaného evropského registru znečišťování, což následně přispěje k prevenci a snížení znečištění [24].

EU podporuje ochranu ovzduší řadou projektů, např. **EU ESPREME Project**, který probíhal mezi lety 2004 a 2007. Hlavním cílem tohoto projektu bylo rozšířit znalosti o emisních zdrojích, emisích těmito zdroji produkovanými a vyvíjet metody a nástroje na podporu evropské environmentální strategie, která si dala za cíl snížit škodlivé dopady As, Cd, Cr, Hg, Ni a Pb na životní prostředí (Pacyna, 2007).

#### 11.4) Mezinárodní úmluvy

Účinná ochrana životního prostředí, resp. ovzduší vyžaduje komplexní a koordinovaný přístup přesahující hranice států. V kontextu pokračující globalizace proto neustále narůstá význam **mezinárodní spolupráce**, jakožto efektivní cesty k řešení globálních a regionálních, ale i národních environmentálních problémů (MŽP ČR, 2012).

Příkladem mezinárodní spolupráce v oblasti monitoringu kvality a ochrany ovzduší je **Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší překračujícím hranice států** (CLRTAP) nebo **Program spolupráce při monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu látek znečišťujících ovzduší v Evropě** (EMEP) (Zapletal, 2014).

Součástí úmluvy LRTAP je **Protokol o těžkých kovech** (PHM) z roku 1998, který usiluje o snížení emisí těžkých kovů do atmosféry (Pulles, 2012). Protokol se zaměřuje zejména na mimořádně škodlivé kovy – Cd, Hg a Pb. Signatáři se svým podpisem zavazují snižovat emise těchto kovů na úroveň před rokem 1990, podporovat výzkum, monitoring a spolupráci v oblasti problematiky těžkých kovů, a zároveň usilovat o zavádění nejlepších možných technologií (BAT) za účelem snižování jejich emisí (UNECE, 1998). Signatáři jsou rovněž povinni každoročně poskytovat informace o současném stavu emisí těžkých kovů pro LRTAP a EMEP (Pulles, 2012).

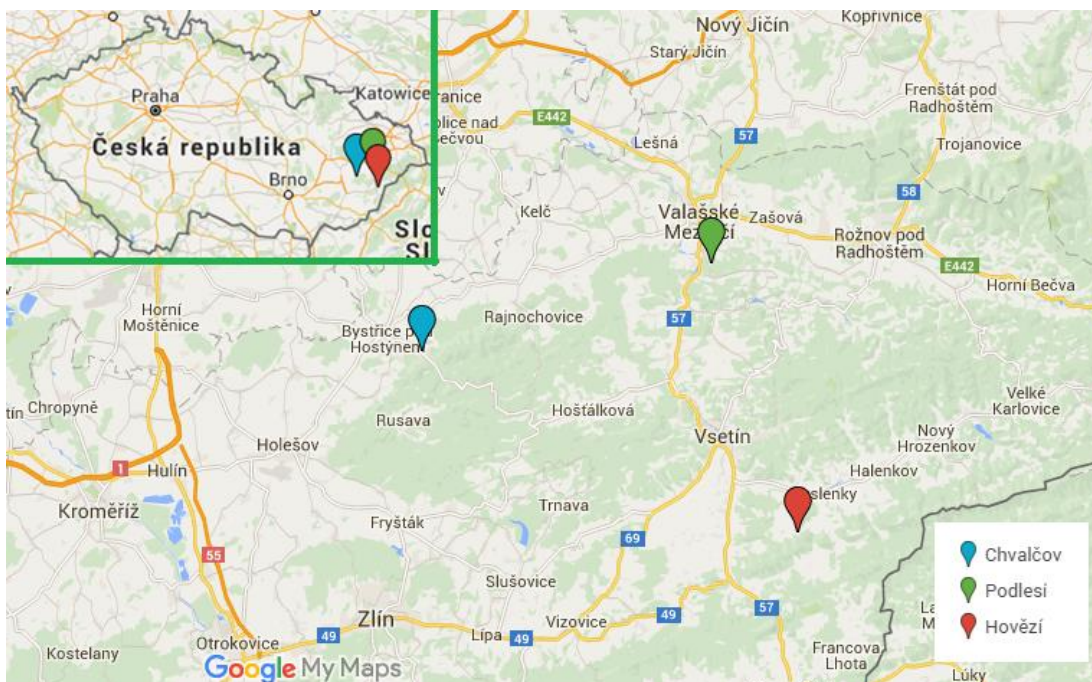
## PRAKTICKÁ ČÁST

### 12) Cíl výzkumu

Výzkum probíhal v období mezi 5. 7. 2015 a 27. 2. 2016 a jeho hlavním cílem byla studie přítomnosti a množství vybraných těžkých kovů (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) ve vzorcích celkové atmosférické depozice na zvolených lokalitách, identifikace možných zdrojů, vyvození závěrů a porovnání zjištěných výsledků s očekávanými hodnotami a již existujícími výzkumy.

### 13) Lokality

Pro výzkum byly vybrány **tři lokality** ve Zlínském kraji (obrázek č. 2). Volba lokalit vycházela z předpokladu, že hustota zástavby a míra zapojení intravilánu mohou ovlivnit složení atmosférické depozice a její případnou kontaminaci těžkými kovy, zejména s ohledem na vliv domácích topenišť.



Obr. č. 2 – mapa vybraných lokalit

Číslo lokality	Název	Okres	Souřadnice	Nadmořská výška [m n. m.]
1	Chvalčov	Kroměříž	49°23'32.6"N 17°42'26.6"E	386
2	Hovězí	Vsetín	49°16'44.9"N 18°03'54.5"E	385
3	Podlesí	Vsetín	49°26'49.4"N 17°58'58.0"E	320

Tab. č. 5 – základní údaje o vybraných lokalitách

U vybraných lokalit (tabulka č. 5) byly **předpokládány rozdílné hodnoty** naměřené depozice. Měřící zařízení byla umístována na volné prostranství, aby nedošlo ke zkreslení výsledků vlivem podkorunových srážek.

### 13.1) Lokalita Chvalčov

Pro odběrné zařízení č. 1 byla vybrána lokalita v obci Chvalčov, nedaleko Bystřice pod Hostýnem (foto č. 1). Odběrné zařízení bylo umístěno na zahradu rodinného domu, která se nachází v těsné blízkosti pozemní komunikace a potoku Bystřička. Okolí představuje zástavba rodinných domů, v současnosti nevyužívaný areál bývalého JZD a výrobní areál strojírenské firmy.



Foto č. 1 – lokalita č. 1, Chvalčov

### 13.2) Lokalita Podlesí

Odběrné zařízení č. 2 bylo umístěno v obci Podlesí, jež je místní částí Valašského Meziříčí (foto č. 2). Převládajícím typem zástavby v této oblasti jsou rodinné domy. Měřící zařízení bylo umístěno na zahradu jednoho z rodinných domů mimo hlavní oblast zástavby. Okolí odběrného zařízení tvoří několik domů, ze západní strany rozsáhlý lesní pozemek.



Foto č. 2 – lokalita č. 2, Podlesí

### 13.3) Lokalita Hovězí

Jako lokalita č. 3 byl zvolen jižní okraj obce Hovězí, zcela mimo dosah jiné zástavby (foto č. 3). Odběrné zařízení bylo umístěno na pozemek rodinného domu, jehož okolí tvoří zemědělsky obdělávaná půda, ovocné stromy, travinné porosty a lesy.



Foto č. 3 – lokalita č. 3, Hovězí



## 14) Fotografie z lokalit



Foto č. 4 – lokalita Chvalčov červenec 2015 (vlevo), prosinec 2015 (vpravo)



Foto č. 5 – lokalita Podlesí červenec 2015



Foto č. 6 – lokalita Podlesí prosinec 2015



Foto č. 7 – lokalita Hovězí prosinec 2015

## 15) Metodika odběru a zpracování vzorků

Pro odběr vzorků byl zvolen **bulk kolektor**, který byl exponován po celou dobu výzkumu, a pro odběr vzorků byla zvolena **měsíční frekvence vzorkování**. Předpokládaná celková doba výzkumu byla 6 měsíců (červenec – prosinec 2015), intervaly odběrů však byly operativně prodlužovány v závislosti na množství srážek v daném měsíci, a z tohoto důvodu byla délka výzkumu prodloužena do února 2016. Přesná data odběrů jsou znázorněna v tabulce č. 6.

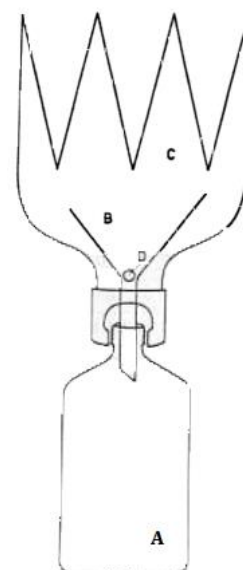
Číslo vzorku	Datum umístění	Datum odebrání	Měsíc
I.	5.7.2015	15.8.2015	červenec - srpen
II.	15.8.2015	18.9.2015	srpen - září
III.	18.9.2015	31.10.2015	září - říjen
IV.	31.10.2015	29.12.2015	listopad - prosinec
V.	29.12.2015	27.2.2016	leden - únor

Tab. č. 6 – data odběrů vzorků

Na konci každého odběrového období byly lahve s odebranými vzorky transportovány do laboratoře a na lokalitách nahrazeny novými. Lahve se zvážily, za účelem stanovení objemu tekutiny a do doby započetí analýzy byl filtrát uložen při 4°C v lednici (Vach, 2004). Za účelem stanovení Cd, Cr, Cu, Ni a Pb byla použita metoda **ET-AAS**, Zn byl detekován pomocí **FAAS**, neboť je to snadno atomizovatelný prvek s jednoduchým spektrem. Původně zamýšlené stanovování Fe a Mn nebylo z důvodu technické náročnosti prováděno. Standardně prováděné doplňkové měření pH a konduktivity nebylo prováděno.

### 15.1) Odběrné zařízení

Odběrné zařízení bylo sestaveno dle metodiky, kterou popisuje Skřivan (1993) a jehož nákres je možno vidět na obrázku č. 3. Zařízení je tvořeno **polyetylenovou lahví (A)** o objemu 1 litr, do jejíhož hrdla je vložena skleněná nálevka (B). Nálevka je na svém vrcholu opatřena další lahví (C), která je otočena dnem vzhůru a její stěny mají zubatý okraj, který nálevku chrání před nežádoucím usedáním ptáků a znehodnocením vzorku. V ústí nálevky se standardně umísťuje malá skleněná kulička (D), která zamezuje



znečištění vzorku v lahvi organickými částicemi a hmyzem. V konstrukci zařízení, které bylo použito pro tento výzkum, nebyla skleněná kulička použita. Všechny odběrné lahve byly před použitím vymyty zředěnou HNO<sub>3</sub> SUPRAPUR od firmy Merck.

Zařízení bylo sestavováno s ohledem na důležitou podmínku konstrukce odběrného zařízení, aby žádná jeho část nebyla z kovu, a zároveň, aby bylo známo složení materiálu, ze kterého je zařízení vyrobeno (Sigel, 2005). Odběrné zařízení bylo na lokalitách umístěno tak, že horní okraj ozubené nádoby byl ve výšce cca 1,5 m nad povrchem terénu.

### 15.2) Srážkový úhrn

Jak bylo popsáno výše, předpokládaná měsíční frekvence vzorkování musela být z důvodu nedostatku analytu operativně prodlužována v měsících s nedostatkem srážek. Úhrn srážek na území Zlínského kraje v době měření znázorňuje graf na obrázku č. 5.

Srážková data znázorněná v grafu na obrázku č. 5 pochází z meteorologické stanice v Zašové a byla použita jako relevantní údaj o srážkách pro lokality, na kterých probíhalo měření. Jak je patrné z tabulky č. 7, průměrná vzdálenost meteostanice od lokalit s měřícími zařízeními je 18 km, což bylo vyhodnoceno jako nejlepší možný společný odhad srážkového úhrnu pro všechny tři lokality při zanedbání orografických překážek a dalších faktorů.

	Vzdálenost [km]			
	Chvalčov	Podlesí	Hovězí	Průměr
<b>Meteorologická stanice Zašová</b>	26	6	22	18

Tab. č. 7 – přibližná a průměrná vzdálenost meteorologické stanice Zašová a zájmových lokalit

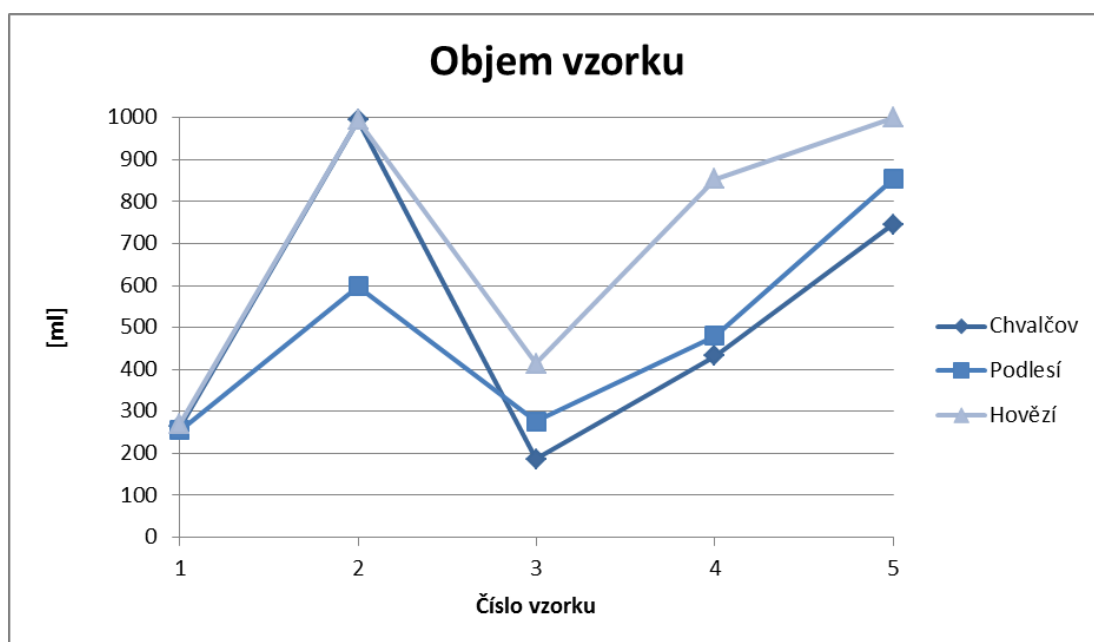
Tabulka č. 8 znázorňuje srážkové úhrny během roku 2015 a 2016 [64]. Z hodnot pro Zlínský kraj i z celorepublikového průměru lze usuzovat fakt, který je patrný i z grafu na obrázku č. 5, tedy že rok 2015 byl spíše sušším rokem. Leden a únor roku 2016 byly z hlediska srážek naopak měsíci nadprůměrnými, srážkový úhrn v únoru odpovídal dvojnásobku dlouhodobého srážkového průměru, což bylo způsobeno intenzivními sněhovými srážkami v tomto měsíci.

		2015												2016			
Oblast		Měsíc												Průměr	Měsíc		Průměr
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		1	2	
Zlínský kraj	S [mm]	67	31	51	32	62	36	43	93	54	29	71	18	48,92	43	92	67,50
	N [mm]	47	46	44	56	82	102	89	83	58	50	64	60	65,08	47	46	46,50
	%	143	67	116	57	76	35	48	112	92	58	111	30		92	200	
ČR	S [mm]	54	12	48	31	49	59	36	67	33	52	76	20	44,75	40	61	50,50
	N [mm]	42	38	40	47	74	84	79	78	52	42	49	48	56,08	42	38	40,00
	%	129	32	120	66	66	70	46	86	63	124	156	42		96	161	

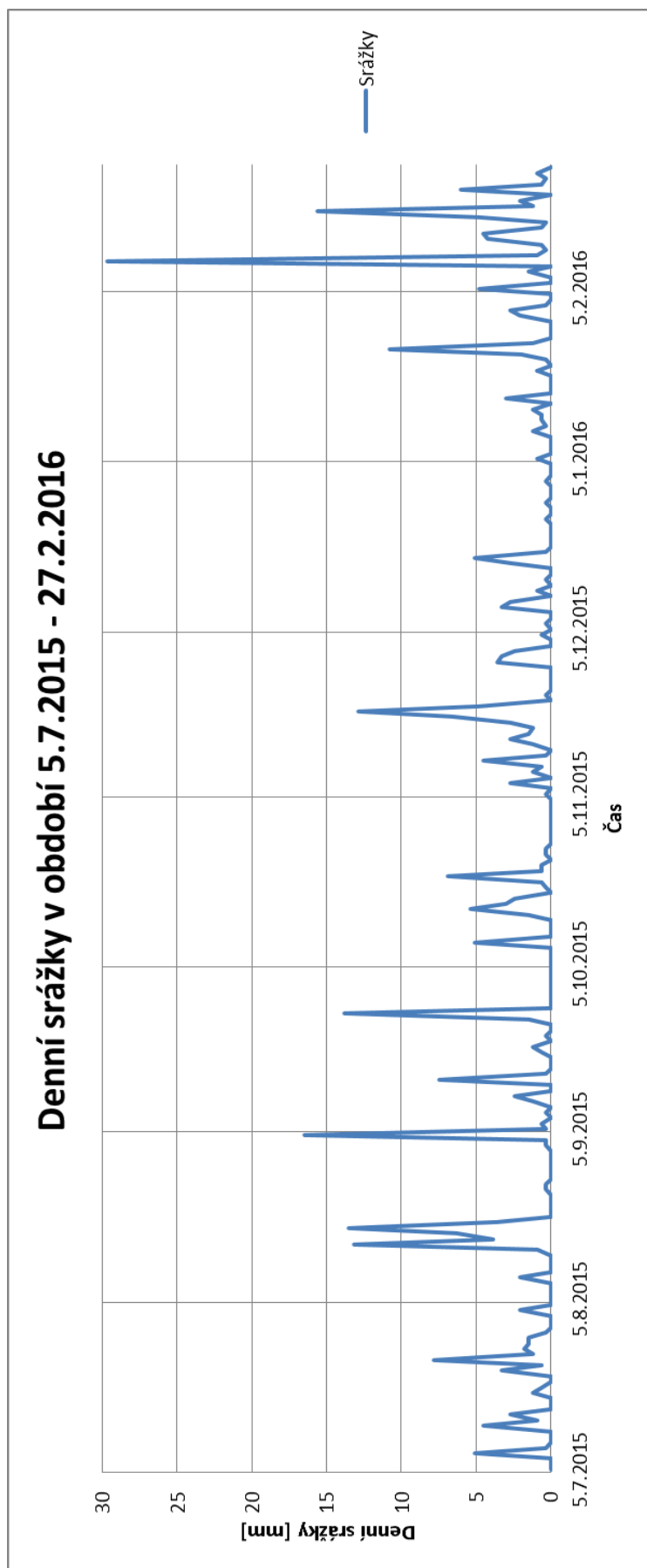
S = úhrn srážek; N = dlouhodobý srážkový normál 1961 - 1990; % = úhrn srážek v % normálu 1961 - 1990

Tab. č. 8 – srážkové úhrny během roku 2015 a 2016 [64]

Po porovnání objemů vzorků je patrné, že úhrn srážek na lokalitě Chvalčov a Podlesí se od sebe dlouhodobě příliš neliší, zatímco lokalita **Hovězí** vykazuje **dlouhodobě nejvyšší srážkový úhrn**. Průměrný objem vzorku pro lokalitu Chvalčov činil 524,4 ml, pro Podlesí 492,6 ml a pro Hovězí 706,6 ml. Tento trend, znázorněný v grafu na obrázku č. 4, může být způsobem např. rozdílnými orografickými podmínkami terénu jednotlivých lokalit, přítomností srážkových stínů apod. Zřetelný nárůst objemu vzorků na všech lokalitách ve vzorku č. 5 byl pravděpodobně způsoben jednodenní intenzivní srážkovou, resp. sněhovou epizodou, která se odehrála 10. 2. 2016, a je rovněž patrná z grafu na obrázku č. 5.



Obr. č. 4 – graf porovnání objemů vzorků na lokalitách



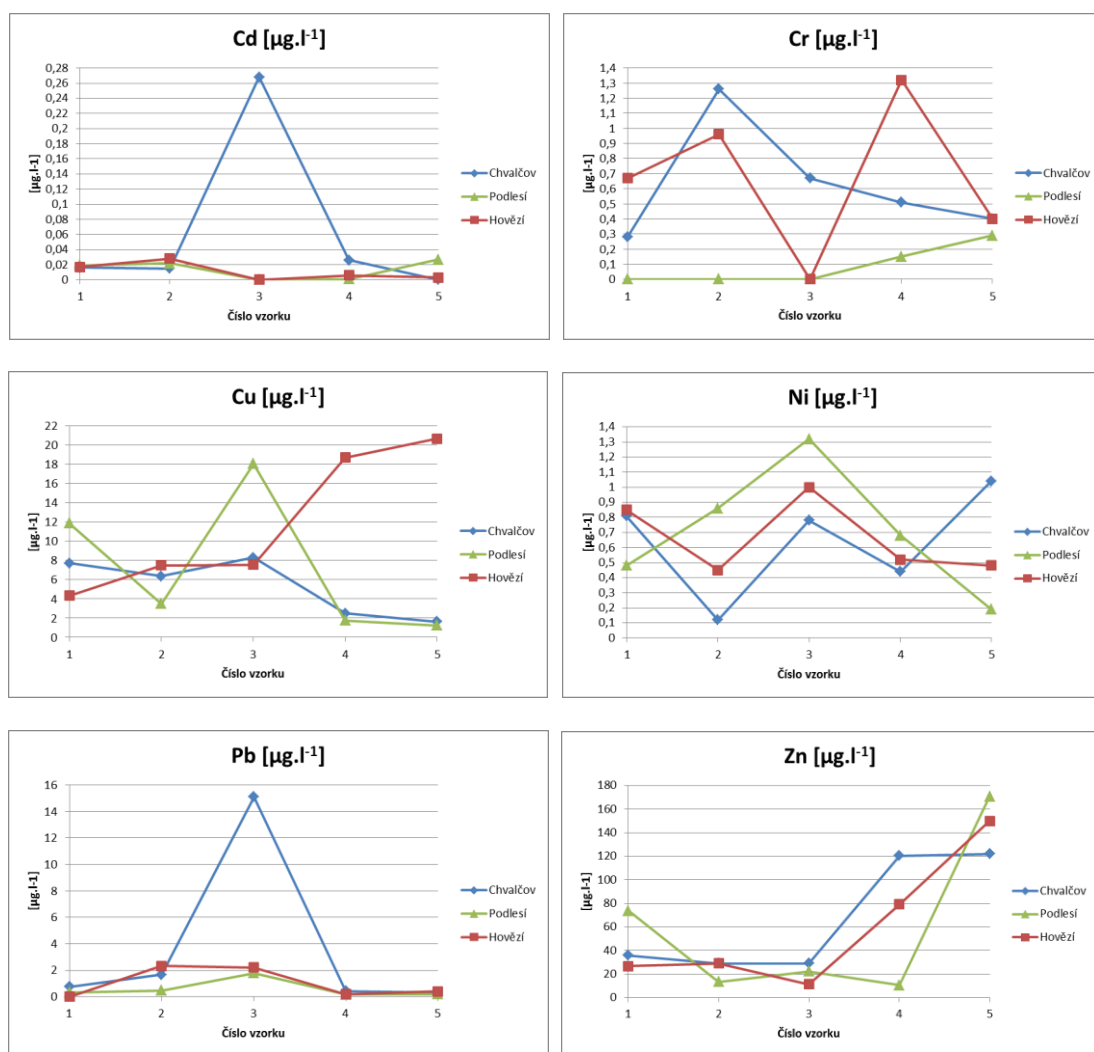
Obr. č. 5 – graf denních srážek v období 5. 7. 2015 – 27. 2. 2016

## 16) Výsledky

Měsíc	Číslo vzorku	Lokalita	Prvek [ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ]						Objem [ml]
			Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
červenec - srpen	I.	1	0,016	0,28	7,71	0,81	0,75	35,8	264
		2	0,019	0	11,88	0,48	0,35	73,8	255
		3	0,017	0,67	4,33	0,85	0	26,8	271
srpen - září	II.	1	0,015	1,26	6,35	0,12	1,67	29,1	994
		2	0,022	0	3,5	0,86	0,47	13,4	598
		3	0,028	0,96	7,49	0,45	2,32	29,1	994
září - říjen	III.	1	0,268	0,67	8,29	0,78	15,1	29,2	186
		2	0	0	18,06	1,32	1,8	22,4	276
		3	0	0	7,56	1	2,22	11,2	414
listopad - prosinec	IV.	1	0,026	0,51	2,51	0,44	0,43	120,5	432
		2	0,001	0,15	1,74	0,68	0,17	10,5	480
		3	0,006	1,32	18,72	0,52	0,19	79,1	854
leden - únor	V.	1	0	0,4	1,63	1,04	0,33	122,1	746
		2	0,027	0,29	1,23	0,19	0,19	170,9	854
		3	0,003	0,4	20,66	0,48	0,41	149,9	1000

0 - daný kov se ve vzorku vyskytoval v množství pod mezí detekce analytické metody

Tab. č. 9 – výsledky výzkumu

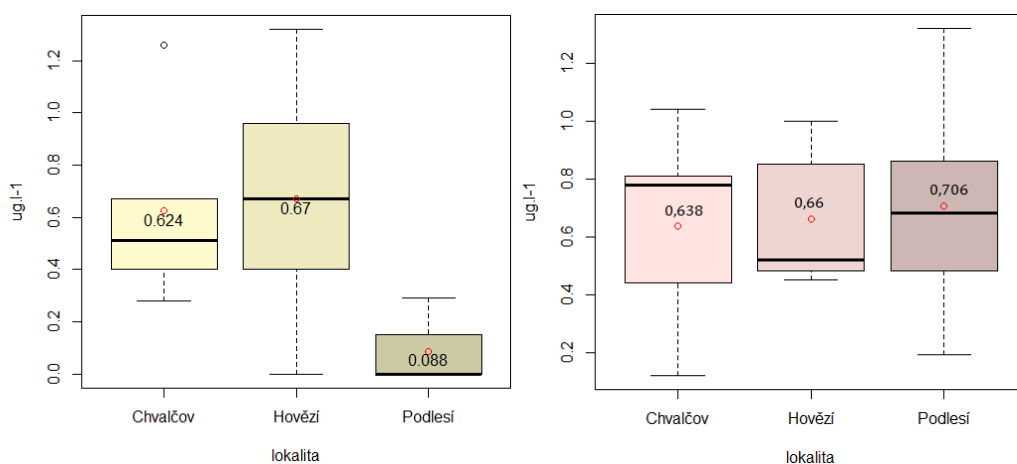


Obr. č. 6 – grafy výsledků výzkumu

Výsledky výzkumu znázorňuje tabulka č. 9 a grafy na obrázku č. 6. Pro názornější porovnání jednotlivých prvků na lokalitách byly vypracovány **krabicové diagramy** (R Core Team, 2015), které umožňují znázornění odhadu plochy mezi 1. a 3. kvartilem a posouzení symetrie okolo kvartilů. Dále umožňují porovnání mediánu a aritmetického průměru či identifikaci odlehlých hodnot (Sáňka, 1996). Medián je v diagramech označen liniově, aritmetický průměr bodově. Odlehlé (extrémní) hodnoty jsou často odchylky pravděpodobně vzniklé náhodnými událostmi a na krabicovém digramu jsou znázorněny pomocí kroužku v horní či dolní části diagramu.

Pro posouzení rozdílu mezi lokalitami byla použita analýza rozptylu ANOVA. Ze šesti stanovovaných prvků **Cr**, **Ni** a **Zn** nepotvrzují počáteční předpoklad o rozdílnosti množství těžkých kovů ve vzorcích atmosférické depozici na jednotlivých lokalitách. Poměrně malé rozdíly mezi lokalitami svědčí o **pozadovém charakteru** těchto prvků v atmosférické depozici.

V případě **Cr** byly nejvyšší průměrné hodnoty zaznamenány na lokalitě Hovězí ( $0,67 \mu\text{g.l}^{-1}$ ), kde měla data rovněž největší rozptyl. Hypotéza o rovnosti středních hodnot byla přijata ( $p = 0,055$ ), avšak mezi středními hodnotami naměřenými na lokalitách Hovězí a Podlesí byl zaznamenán poměrně velký rozdíl ( $p \text{ adj} = 0,0723$ ). Na lokalitě Chvalčov byla ve vzorku č. 2 zaznamenána oproti ostatním vzorkům vyšší koncentrace Cr, která je v grafu vyznačena jako odlehlá hodnota. Pro Cr i Ni data vykazují poměrně velkou variabilitu, jak je patrné z diagramů na obrázku č. 7.

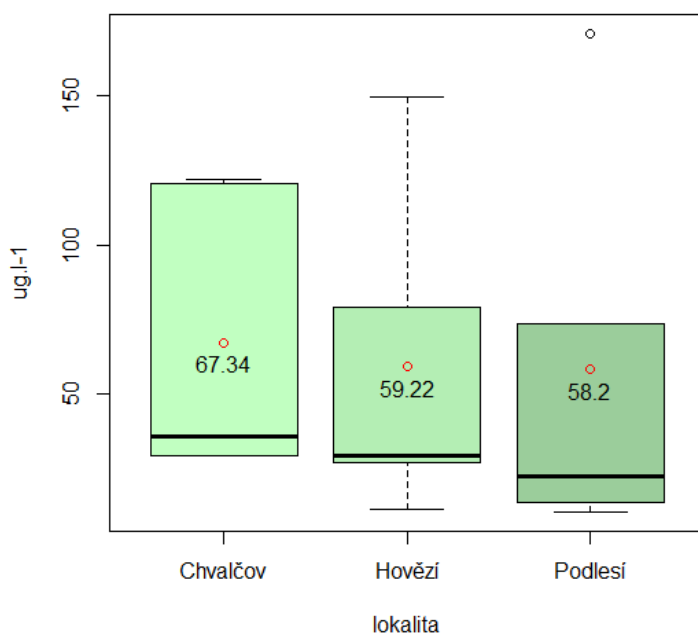


Obr. č. 7 – krabicové diagramy pro koncentraci Cr (vlevo) a Ni (vpravo)



**Zn** byl **dominantním prvkem** na všech sledovaných lokalitách. Vyskytoval se v koncentracích o řád vyšších než ostatní prvky a jeho stabilně nejvyšší koncentrace byly zjištěny na lokalitě Chvalčov. Největší rozptyl hodnot byl zaznamenán na lokalitě Hovězí.

Ačkoli byl výskyt Zn vyhodnocen jako **pozad'ový**, mezi vzorky č. 4 a 5 došlo k výraznému nárůstu jeho koncentrace na všech lokalitách, přičemž nejvyšší byl zaznamenán na lokalitě Podlesí. V diagramu na obrázku č. 8 se tento nárůst projevil jako extrémní hodnota. Jedná se patrně o odchylku, která vznikla působením náhodné události, či meziroční fluktuací, kterou však nelze z důvodu neznalosti trendů v dalších měsících blíže určit. Nelze vyloučit ani roli blízkosti lokalit k aglomeraci Ostrava/Karviná/Frýdek-Místek, kde je z lokálního hlediska nejzávažnější situace znečištění PM<sub>10</sub> a těžkými kovy, a kde vysoké koncentrace jsou způsobeny nejen českými zdroji, ale také přeshraničním přenosem emisí z Polska (ČHMÚ, 2015).

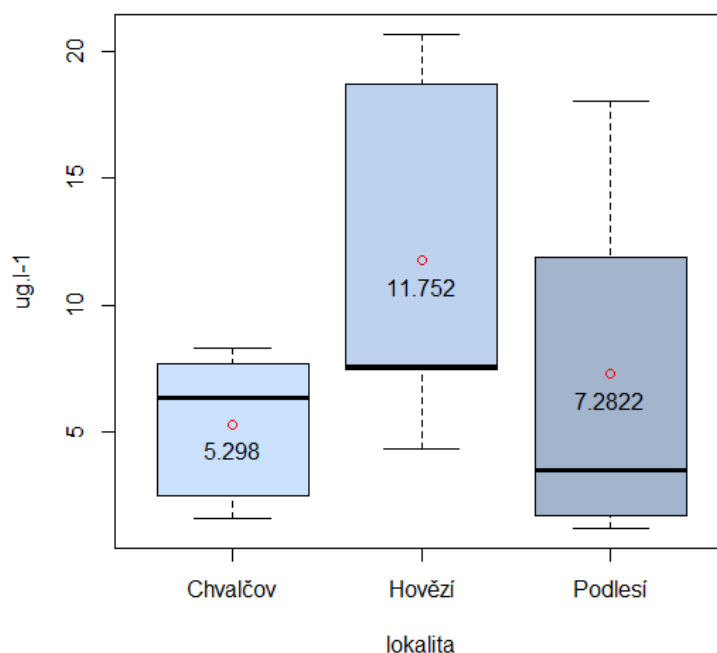


Obr. č. 8 – krabicový diagram pro Zn

Velmi vysoké hodnoty byly zjištěny rovněž u **Cu**. Nejvyšších průměrných hodnot nabývají oproti očekávání vzorky z lokality Hovězí (11,75  $\mu\text{g.l}^{-1}$  oproti 5,30  $\mu\text{g.l}^{-1}$  na lokalitě Chvalčov a 7,28  $\mu\text{g.l}^{-1}$  na lokalitě Podlesí). Výchytky naměřeného Cu v letních měsících lze patrně připisovat vlivu podkorunových srážek, v zimních

měsících mohl být nárůst koncentrace spojen např. s vlivem domácích topenišť či jiného blízkého zdroje znečištění. Obecně platnější závěry však nelze vyvozovat z důvodu malého počtu odebraných vzorků.

Mezi hodnotami koncentrace Cu na potenciálně nejvíce (Chvalčov) a nejméně (Hovězí) zasažené lokalitě nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl ( $p = 0,289$ ), nicméně hodnoty právě z těchto lokalit se od sebe odlišovaly nejvíce, což je zřejmé i z diagramu na obrázku č. 9. Pro Cu je proto možno rovněž uvažovat **požadový charakter koncentrace**.

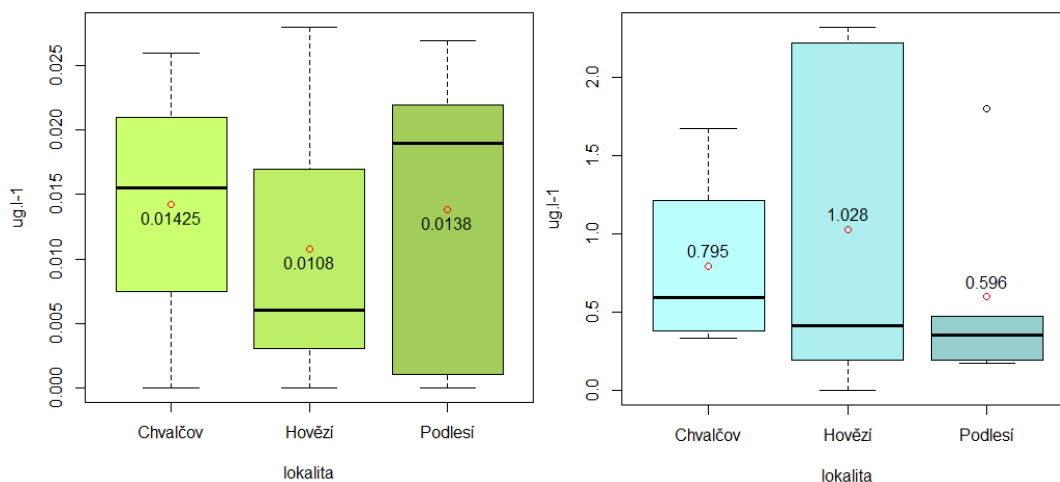


Obr. č. 9 – krabicový diagram pro Cu

V případě **Cd** a **Pb** byl ve vzorku č. 3 na lokalitě Chvalčov zaznamenán extrémní nárůst hodnot, jež mohl být způsoben malým objemem vzorku (186 m) či skutečností, že vzorek byl kontaminován utopenou včelou. Vzhledem k výraznému poklesu hodnot při následujícím odběru je možno maximální hodnoty považovat za extrémy vzniklé pravděpodobně náhodnými událostmi. V diagramech na obrázku č. 10 nebyly odlehle hodnoty zahrnuty.

Data koncentrací Cd a Pb nemají normální rozdělení, proto byla k analýze použita neparametrická obdoba ANOVY, Kruskal-Wallisův test o shodě mediánů (R Core Team, 2015). V obou případech byla přijata hypotéza o shodě středních

hodnot naměřených koncentrací na jednotlivých lokalitách, přičemž pro Cd  $p = 0,8512$  a pro Pb  $p = 0,4972$ .



Obr. č. 10 – krabicové diagramy pro Cd (vlevo) a Pb (vpravo)

## 17) Diskuze

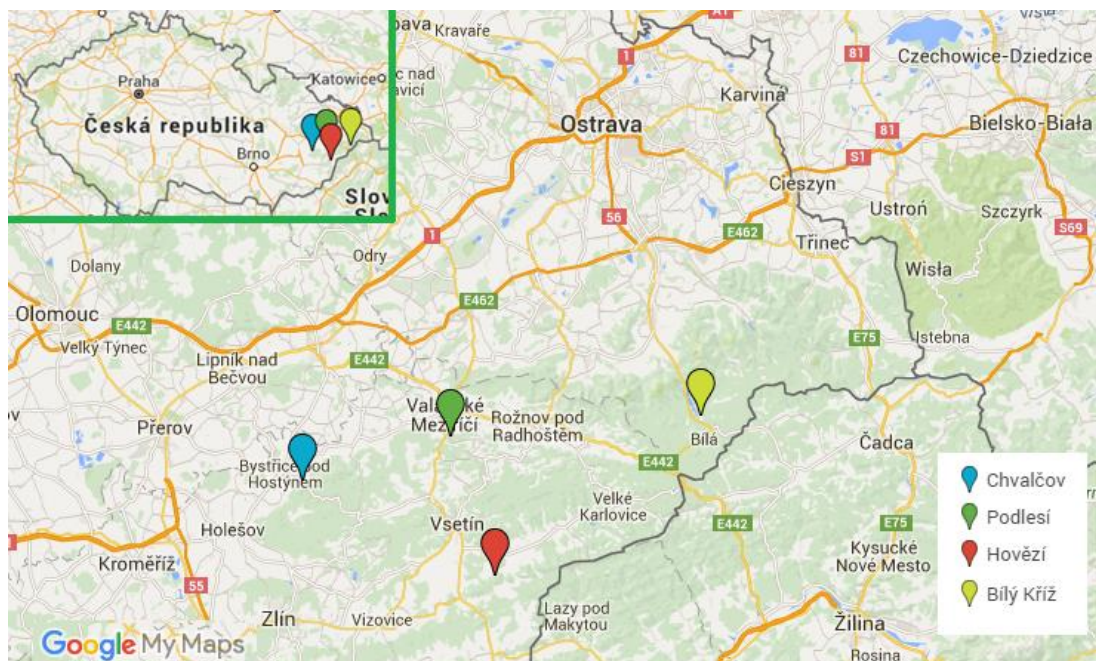
Jak vyplývá z kapitoly Výsledky, původní předpoklad o rozdílu hodnot naměřené depozice na jednotlivých lokalitách se po provedení základních analýz **nepotvrdil**. S výjimkou Zn se všechny kovy (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) vyskytovaly ve **velmi nízkých koncentracích**.

Původ kovů nelze jednoznačně určit, neboť oblast Moravskoslezských Beskyd<sup>2</sup> nebyla z hlediska znečištění ovzduší dosud nikde uceleně zpracována. Ve větších obcích se přepokládá zpravidla horší kvalita ovzduší, především vzhledem k většímu výskytu průmyslu (zahrnující i výrobu tepla) a dopravy. Vliv má i přilehlá Ostravsko-Karvinská aglomerace, která je dlouhodobě emisně silně a imisně nadlimitně zatížena a patří k nejznečištěnějším oblastem České republiky (Volná, 2011).

Koncentrace těžkých kovů v Beskydech je měřena na v současnosti jediné fungující **stanici ČHMÚ Bílý Kříž** v obci Staré Hamry (okres Frýdek-Místek) a byla posuzována na základě obsahu těžkých kovů v suspendovaných částicích

<sup>2</sup> Lokality Hovězí a Podlesí místě náleží do geomorfologického celku Moravskoslezské Beskydy. Lokalita Chvalčov se nachází mimo tuto oblast, avšak díky nevelké vzdálenosti lze vliv pohoří i na této lokalitě předpokládat.

PM<sub>10</sub>. Poloha stanice vůči lokalitám Chvalčov/Podlesí/Hovězí je patrná z mapy na obrázku č. 11, přibližná vzdálenost lokalit je znázorněna v tabulce č. 10.



Obr. č. 11 – poloha stanice ČHMÚ Bílý Kříž vůči lokalitám Chvalčov/Podlesí/Hovězí

	Vzdálenost [km]			
	Chvalčov	Podlesí	Hovězí	Průměr
<b>Stanice ČHMÚ Bílý Kříž</b>	54	34	35	41

Tab. č. 10 – přibližná a průměrná vzdálenost stanice ČHMÚ Bílý Kříž a zájmových lokalit

Průměrné roční koncentrace těžkých kovů (Cd, Ni, Pb) na Bílém Kříži v letech 1990 – 2008 vykazují nízké koncentrace a při porovnání s ročními limity dle [62]<sup>3</sup> jsou výrazně podlimitní. Denní koncentrace pro Cd, Cu, Ni, Pb a Zn se v některých případech vyskytují ve vysokých hladinách, avšak ve většině případů jsou nízké. Spojnice trendu koncentrací má ve všech případech klesající charakter (Volná, 2011). Vzhledem k relativně malé vzdálenosti mezi stanicí Bílý Kříž a zájmovými lokalitami lze tyto výstupy zobecnit.

<sup>3</sup> V době vydání zdrojové publikace byl platný **Předpis č. 597/206 Sb.**, Nařízení vlády o sledování a vyhodnocování kvality ovzduší, avšak imisní limity pro uvedené prvky se shodovaly s aktuálně platným Zákonem č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší.

Obsah těžkých kovů v atmosférické depozici (mokrý, suchý i celkový) reflektuje především jejich emisní zdroje a různé chemické vlastnosti (Skřivan, 1995). Špičková (2008) popisuje významnou **sezónní variabilitu** obsahu iontů a prvků ve vzorcích atmosférické depozice v letních a zimních měsících, zjištěnou při výzkumu prováděném ve Středočeském kraji. Množství iontů a prvků je ovlivněno **proměnlivým množstvím srážek** v letních a zimních měsících, způsobeným změnami v atmosférické cirkulaci vlivem geografických podmínek České republiky a umístěním v mírném klimatickém pásmu. Přirozené děje jsou posilovány antropogenními aktivitami. Vyšší intenzita vytápění v zimním období indukce vyšší spotřebu energie dodávanou spalováním fosilních paliv ve velkých emisních zdrojích (teplárnách) i domácnostech. Vyšší emise zvyšují koncentraci řady chemických komponentů ve srážkách.

Letní odběry vykazovaly nižší koncentrace většiny analyzovaných iontů a prvků v porovnání se zimními odběry, což bylo způsobeno větším úhrnem srážek v letních měsících a vyšší aktivitou emisních zdrojů v zimních měsících (Špičková, 2008). V případě výzkumu na lokalitách Chvalčov/Podlesí/Hovězí nelze tento trend jednoznačně identifikovat z důvodu nedostatečné délky měření, lze ho však předpokládat.

Vliv na přítomnost některých prvků, resp. těžkých kovů mohlo mít působení **podkorunových srážek** (throughfall), ačkoli byla snaha tomuto vlivu zamezit vhodným umístěním měřících zařízení. Zejména na lokalitách Hovězí a Podlesí se nacházejí v bezprostřední blízkosti odběrných zařízení rozsáhlé lesní pozemky tvořené na lokalitě Podlesí smrkem ztepilým (*Picea abies*), borovicí lesní (*Pinus sylvestris*), jedlí bělokorou (*Abies alba*), dubem letním (*Quercus robur*) a modřínem opadavým (*Larix decidua*). Na lokalitě Hovězí je převládajícím typem dřevin smrk ztepilý (*Picea abies*), jedle bělokorá (*Abies alba*), buk lesní (*Fagus sylvatica*) a různé druhy vrb (*Salix*).

## 18) Závěry

Cílem předložené práce byl výzkum obsahu těžkých kovů v atmosférické depozici za použití teoretických poznatků z oblasti této problematiky. Výsledky výzkumu jednoznačně nepotvrdily počáteční předpoklad, avšak poskytly data pro další výzkum a vytvořily prostor pro diskuzi o možném vlivu lokálních zdrojů, zejména domácích topenišť, na kvalitu ovzduší. Do budoucna by jistě bylo účelné zpracovat ucelený přehled znečištění ovzduší pro oblast Moravskoslezských Beskyd, která je pod přímým vlivem Ostravsko-Karvinské průmyslové oblasti a je ovlivněna rovněž přeshraničním přenosem znečištění z blízkého Polska a Slovenska. Jelikož problém znečištění atmosféry je problémem globálním, vyvstává zde potřeba komplexního přístupu a mezinárodní spolupráce při jeho řešení.

## 19) Seznam použité literatury

1. **Adachi** G., Imanaka K., Kang Z. C. [eds.], 2004: Binary Rare Earth Oxides. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 257 s.
2. **Alfassi** Z. B. [ed.], 1998: Instrumental Multi-Element Chemical Analysis. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 506 s.
3. **Agarwal** S. K., 2009: Heavy Metal Pollution. APH Publishing Corporation, New Delhi, 270 s.
4. **Andersson** C., Langner J., Bergström R., 2007: Interannual variation and trends in air pollution over Europe due to climate variability during 1958–2001 simulated with a regional CTM coupled to the ERA40 reanalysis. *Tellus*, 59B: 77 – 98.
5. **Athar** M., Vohora S. B., 1995: Heavy Metals and Environment. In: Ray P. K. [ed.]: Man and Environment Series. New Age International Publishers Ltd., New Delhi, 224s.
6. **Box** M. A., Box. G. P., 2015: Physics of Radiation and Climate. CRC Press, Boca Raton, 495 s.
7. **Bradl** H. B. [ed.], 2005: Heavy Metals in the Environment. Elsevier Ltd., London, 282 s.
8. **Braniš** M., Hůnová I. [eds.], 2011: Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší. Karolinum, Praha, 351 s.
9. **Brimblecombe** P., 1996: Air Composition and Chemistry, 2nd edition. Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne 268 s.
10. **Brooks** R. R., 1998: Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining. CABI Publishing Series, Michigan, 380 s.
11. **ČHMÚ**, 2015: Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2014. Český hydrometeorologický ústav, Praha, 302 s.
12. **Deboudt** K., Flament P., Bertho M. L., 2004: Cd, Cu, Pb AND Zn Concentrations in Atmospheric Wet Deposition at a Coastal Station in Western Europe. *Water, Air, and Soil Pollution* 151: 335 – 359.
13. **Erisman** J. W., Draaijers G. P. J., 1995: Atmospheric Deposition: In Relation to Acidification and Eutrophication. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 440 s.

14. **EEA**, 2013: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013: Technical guidance to prepare national emission inventories. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 23 s.
15. **EEA**, 2016: Who we are. [online]. [cit. 10. 2. 2016]. Dostupné z: <<http://www.eea.europa.eu/about-us>>
16. **Fishbein L.**, 1987: Perspectives of Analysis of Carcinogenic and Mutagenic Metals in Biological Samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 28: 21 – 69.
17. **Gaudioso D.**, Steinbrecher R., [eds.], 2013: Volcanoes. In: EEA: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013: Technical guidance to prepare national emission inventories. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 23 s.
18. **Harmens H.**, Norris D. A., Steinnes E., Kubin E., Piispanen J., Alber R., Aleksiyenak Y., Blum O., Coşkun M., Dam M., De Temmerman L., Fernández J. A., Frolova M., Frontasyeva M., González-Miguel L., Grozdińska K., Jeran Z., Korzekwa S., Krmar M., Kvietkus K., Leblond S., Liiv S., Mangússon S. H., Maňková B., Pesch R., Rühling Å, Santamaria J. M., Schröder W., Spiric Z., Suchara I., Thöni L., Urumov V., Yurukova L., Zechmeister H. G., 2010: Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution* 158: 3144 – 3165.
19. **Heij G. J.**, Erisman J.W. [eds.], 1997: Acid Atmospheric Deposition and its Effects on Terrestrial Ecosystems in The Netherlands, The Third and Final Phase (1991-1995). Elsevier Science B. V., Amsterdam, 702 s.
20. **Heintz A.**, Reinhardt G. A., 1993: Chemie und Umwelt: ein Studienbuch für Chemiker, Physiker, Biologen und Geologen; 3., neubearbeitete Auflage. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, 282 s.
21. **Hirner A. V.**, Rehage H., Sulkowski M., 2000: Umweltgeochemie: Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 836 s.
22. **Hobbs P. V.**, 2000: Introduction to Atmospheric Chemistry. Cambridge University Press, Cambridge, 276 s.
23. **Hůnová I.**, 2004: Atmosférická depozice. In: Braniš M. [ed.]: Aktuální otázky znečištění ovzduší. Univerzita Karlova, Praha, 90 – 101.



24. **IRZ**: Evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek – European Pollutant Releases and Transfer Register (E-PRTR) [online]. [cit. 15. 3. 2016]. Dostupné z:  
<<http://www.irz.cz/irz/obsah/evropsky-registr-uniku-a-prenosu-znecistujicich-latek.html>>
25. **Keder J.**, 2013: Chemie atmosféry. In: Henelová V. [ed.]: Příručka ochrany kvality ovzduší, Sdružení společností IREAS centrum, s.r.o. Praha a Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., Chrudim: 9 – 20.
26. **Lantzy R. J.**, Mackenzie F. T., 1979: Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 511 – 525.
27. **Löwig C.**, 1832: Lehrbuch der Chemie mit besonderer Berücksichtigung des technischen und medicinischen Theils. Verlag von Joseph Engelmann, Heidelberg, 481 s.
28. **Matějček T.**, 2008: Globální problémy: Fyzickogeografické aspekty. Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Přírodovědecká fakulta, 54 s.
29. **Mitchell R. L.**, 1955: Trace Elements: Chemistry of the Soil. ACS Monograph: 126: 253 – 286.
30. **Moldan B.**, 1991: Atmospheric Deposition: A Biogeochemical Process. Academia, Praha, 108 s.
31. **Möller D.**, 2003: Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht. Walter de Gruyter, Berlin, 750 s.
32. **MŽP ČR**, 2012: Státní politika životního prostředí České republiky 2012 – 2020. [online]. [cit. 12. 2. 2016]. Dostupné z:  
<[http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/statni\\_politika\\_zivotniho\\_prostredi/\\$FILE/OEDN-statni\\_politika\\_zp-20130110.pdf.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/statni_politika_zivotniho_prostredi/$FILE/OEDN-statni_politika_zp-20130110.pdf.pdf)>
33. **Pacyna J. M.**, Ottar B. [eds.], 1989: Control and Fate of Atmospheric Trace Metals. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 382 s.
34. **Pacyna E. G.**, Pacyna J. M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., Nitter S., Pregger T., Pfeiffer H., Friedrich R., 2007: Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 41: 8557–8566.

35. **Pulles** T., Denier van der Gon H., Appelman W., Verheul M., 2012: Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. *Atmospheric Environment* 61: 641 – 651.
36. **Rasmussen** P. E., Subramanian K. S., Jessiman B. J., 2001: A multi-element profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *The Science of the Total Environment* 267: 125 – 140.
37. **Rauch** J. N., Pacyna J. M., 2009: Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Geochemical Cycles* 23/GB2001.
38. **Rühling** Å., Steinnes E. [eds.], 1998: Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe 1995 – 1996. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 67 s.
39. **Salter** M. E., Zieger P., Acosta Navarro J. C., Grythe H., Kirkevåg A., Rosati B., Riipinen I., Nilsson E. D., 2015: An empirically derived inorganic sea spray source function incorporating sea surface temperature. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 15: 13783 – 13826.
40. **Sáňka** M., Němec P., 1996: Sledování atmosférické depozice na plochách bazálního monitoringu půd: výroční zpráva za rok 1995. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně, Brno.
41. **Sarkar** B. [ed.], 2002: Heavy Metals in the Environment. Marcel Dekker, Inc., New York, 712 s.
42. **Sigel** A., Sigel H., Sigel R. [eds.], 2005: Metal Ions in Biological Systems, Volume 44: Biogeochemistry, Availability, and Transport of Metals in the Environment. CRC Press, Boca Raton, 352 s.
43. **Schinner** F., Sonnleitner R., 1997: Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik Band IV: Anorganische Schadstoffe. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 460 s.
44. **Skřivan** P., Vach M., 1993: Decreasing immissions of vehicular lead in central Bohemia? *Acta Universitatis Carolinae Geologica* 37: 45 – 55.
45. **Skřivan** P., Rusek J., Fottová D., Burian M., Minařík L., 1995: Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in Central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 841 – 846.
46. **Suchara** I., Florek M., Godzik B., Maňkovská B., Rabnecz G., Sucharová J., Tuba Z., Kapusta P., 2007: Mapping of main sources of pollutants and their

- transport in the Visegrad space. Part I: Eight toxic metals. Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v.v.i., Průhonice, 127 s.
47. **Špičková J.**, Dobešová I., Vach M., Skřivan P., Mihaljevič M., Burian M., 2008: The influence of the limestone-quarry Certovy schody (Czech Republic) on the precipitation chemistry and atmospheric deposition. *Chemie der Erde* 68: 105 – 115.
48. **Taylor H. E.**, 2001: *Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry: Practices and Techniques*. Academic Press, San Diego, 294 s.
49. **Thomas R.**, 2013: *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial For Beginners*, 3rd Edition. CRC Press, Boca Raton, 446 s.
50. **Trozzi C.** [ed.], 2013a: Municipal waste incineration. In: EEA: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013: Technical guidance to prepare national emission inventories. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 23 s.
51. **Trozzi C.**, Kuenen J. [eds.], 2013b: Cremation. In: EEA: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013: Technical guidance to prepare national emission inventories. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 23 s.
52. **UNECE**, 1998: Protocol on Heavy Metals: The 1998 Aarhus Protocol on Heavy Metals. [online]. [cit. 25. 2. 2016]. Dostupné z: <[http://www.unece.org/env/lrtap/hm\\_h1.html](http://www.unece.org/env/lrtap/hm_h1.html)>
53. **US EPA**, 2001: Frequently Asked Questions About Atmospheric Deposition: A Handbook for Watershed Managers. [online]. [cit. 5. 2. 2016]. Dostupné z:
54. **US EPA**: Vocabulary Catalog; Heavy Metals. [online]. [cit. 5. 2. 2016]. Dostupné z: <[http://iaspub.epa.gov/sor\\_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do?details=&vocabName=Terms%20of%20Env%20\(2009\)&filterTerm=heavy%20metal&filterMatchCriteria=Contains](http://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do?details=&vocabName=Terms%20of%20Env%20(2009)&filterTerm=heavy%20metal&filterMatchCriteria=Contains)>
55. **US EPA**: Vocabulary Catalog; Bioaccumulation/biomagnification. [online]. [cit. 5. 2. 2016]. Dostupné z: <[http://iaspub.epa.gov/sor\\_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do?details=&vocabName=Environmental](http://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do?details=&vocabName=Environmental)>

%20Issues%20Glossary&filterTerm=bioaccumulation&filterMatchCriteria=Contains>

56. **Vach M.**, Fišák J., Navrátil T., Fottová D., Špičková J., Skřivan P., 2004: The Precipitation Chemistry Over Central Bohemia: Attempt to Estimate The Sources And Pathways. *Studia Geophysica et Geodaetica* 48: 791 – 809.
57. **Volná V.**, 2011: Sborník prací Českého hydrometeorologického ústavu, svazek 56: Znečištění ovzduší v oblasti Moravskoslezských Beskyd 1970 – 2009. Český hydrometeorologický ústav, Praha, 70 s.
58. **WHO**, 1996: Trace elements in human nutrition and health. World Health Organisation, Geneva, 343 s.
59. **WHO**, 2013: Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP: First results. World Health Organisation, Copenhagen, 29 s.
60. **Zabochnicka-Świątek M.**, M. Krzywonos, 2014: Potentials of Biosorption and Bioaccumulation Processes for Heavy Metal Removal. *Polish Journal of Environmental Studies* 23, 2/2014: 551 – 561.
61. **R Core Team**, 2015: R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. Dostupný z: <<http://www.R-project.org/>>
62. **Zákon č. 201/2012 Sb.** ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: Sbíрка zákonů České republiky. 2012, částka 69. Dostupný z: <<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201>>
63. **Zapletal M.**, 2014: Historický vývoj atmosférické depozice síry a dusíku v České republice. Slezská univerzita v Opavě, Filozoficko-přírodovědecká fakulta, 136 s.
64. **Zašová – amatérská meteorologická stanice.** [online]. [cit. 5. 2. 2016]. Dostupné z: <<http://pocasi.zasova.info/subdom/pocasi/meteo1/data.php?year=2016&data=rainfall>>
65. **Žibret G.**, Rokavec D., 2009: Household dust and street sediment as an indicator of recent heavy metals in atmospheric emissions: a case study on a previously heavily contaminated area. *Environmental Earth Sciences* 61: 443 – 453.

## 20) Seznam fotek

**Foto č. 1** – lokalita č. 1, Chvalčov

**Foto č. 2** – lokalita č. 2, Podlesí

**Foto č. 3** – lokalita č. 3, Hovězí

**Foto č. 4** – lokalita Chvalčov červenec 2015 (vlevo), prosinec 2015 (vpravo)

**Foto č. 5** – lokalita Podlesí červenec 2015

**Foto č. 6** – lokalita Podlesí prosinec 2015

**Foto č. 7** – lokalita Hovězí říjen 2015

## 21) Seznam obrázků

**Obr. č. 1** – biomonitoring mechů 1990 – 2005 (Harmens, 2010)

**Obr. č. 2** – mapa vybraných lokalit

**Obr. č. 3** – odběrné zařízení dle Skřivana (1993)

**Obr. č. 4** – graf porovnání objemů vzorků na lokalitách

**Obr. č. 5** – graf denních srážek v období 5. 7. 2015 – 27. 2. 2016

**Obr. č. 6** – grafy výsledků výzkumu

**Obr. č. 7** – krabicové diagramy pro koncentraci Cr (vlevo) a Ni (vpravo)

**Obr. č. 8** – krabicový diagram pro Zn

**Obr. č. 9** – krabicový diagram pro Cu

**Obr. č. 10** – krabicové diagramy pro Cd (vlevo) a Pb (vpravo)

**Obr. č. 11** – poloha stanice ČHMÚ Bílý Kříž vůči lokalitám Chvalčov/Podlesí/Hovězí

## 22) Seznam tabulek

**Tab. č. 1** – typické koncentrační rozsahy vybraných prvků (Braniš, 2011)

**Tab. č. 2** – hodnoty koncentrace těžkých kovů během výzkumu v r. 2005 (Harmens, 2010)

**Tab. č. 3** – imisní limity vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a max. počet jejich překročení [62]

**Tab. č. 4** – imisní limity vyhlášené pro ochranu ekosystémů a vegetace [62]

**Tab. č. 5** – základní údaje o vybraných lokalitách

**Tab. č. 6** – data odběrů vzorků

**Tab. č. 7** – přibližná a průměrná vzdálenost meteorologické stanice Zašová a zájmových lokalit

**Tab. č. 8** – srážkové úhrny během roku 2015 a 2016 [64]

**Tab. č. 9** – výsledky výzkumu

**Tab. č. 10** – přibližná a průměrná vzdálenost stanice ČHMÚ Bílý Kříž a zájmových lokalit