

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
PEDAGOGICKÁ FAKULTA
KATEDRA APLIKOVANÉ CHEMIE

**Obsah vybraných těžkých kovů v půdě jako indikátor
kontaminace v důsledku železniční dopravy**

Jan Vondruška

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě Pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledky obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

Datum: 15.4.2015

Jan Vondruška

Poděkování:

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce RNDr. Janu Šímovi, Ph.D. za vedení, odborné konzultace a pomoc při sestavování této práce.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na stanovení těžkých kovů v půdě, která se nachází v blízkosti železničního tělesa. Z těžkých kovů byly vybrány následující tři prvky: měď, rtuť a železo. Vzorky byly odebrány ze dvou lokalit u obce Řípec v jižních Čechách. Lokality byly vybrány na základě dvou rozdílných typů železničních pražců (dřevěných a betonových).

Pro stanovení koncentrací těžkých kovů byla použita atomová absorpční spektrometrie. Pro změření koncentrace rtuti v půdě byl využit přístroj AMA – 254. Proměření železa a mědi bylo provedeno na přístroji AAS Thermo Scientific iCE 3500.

U vzorků, kde byla měřena rtuť, bylo zjištěno největší znečištění těsně u železničního tělesa u lokality s dřevěnými pražci. Koncentrace Hg v tomto vzorku, který byl odebrán v desetimetrové hloubce, činila 0,1812 mg/kg půdy. Nejmenší koncentrace byla u vzorku z téže lokality ve vzdálenosti 10m a hloubce 30cm. Zde byla koncentrace 0,0169 mg/kg půdy.

Další měřené prvky byly měď a železo. Největší obsah mědi, konkrétně 52,7267 mg/kg půdy, byl v místě, které se nacházelo těsně u železničního tělesa s dřevěnými pražci ve hloubce 2cm. Nejméně bylo v místě na téže lokalitě ve vzdálenosti 10m a hloubce 30cm. Tato koncentrace byla 1,7450 mg/kg půdy. Situace s železem byla stejná, co do míst, ze kterých byly vzorky odebírané. Nejvyšší koncentrace činila 16,2818 g/kg půdy a nejnižší 1,3770 g/kg půdy.

V lokalitách byl pozorován rozdíl v koncentracích stanovovaných prvků. V lokalitě s dřevěnými pražci, v těsné blízkosti u tělesa, byla koncentrace vybraných těžkých kovů o polovinu vyšší než v druhém odběrovém místě (betonové pražce). V dalších odběrových vzdálenostech (3m, 10m, 25m) nebyl rozdíl natolik markantní.

Klíčová slova: půda, těžké kovy, měď, železo, rtuť, dřevěné pražce, betonové pražce, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), železnice, atomová absorpční spektrometrie, AMA – 254

ABSTRACT

This work deals with the determination of heavy metals in soils taken close to the railway. Copper, mercury, and iron were selected as indicators of the environment contamination. Samples were taken from two localities by the village of Řípec in south Bohemia. Localities were chosen on the basis of two different types of railway ties (wood and concrete).

Atomic absorption spectrometry was used for the determination of heavy metals. An advanced mercury analyzer AMA – 254 served to determine the mercury concentrations. Copper and iron were determined using an AAS Thermo Scientific ICE 3500 spectrometer.

The highest level of mercury pollution was detected for the samples taken close by the railway using wood ties. The highest Hg concentration (0.1812 mg/kg) was determined in the soil sampled from the 10-cm depth. The least concentration was measured in the sample taken from the same locality in the distance of 10m from the railway in the 30-cm depth. This concentration was 0.0169 mg/kg.

Copper and iron were selected as other analytes. The highest content of copper, 52.7267 mg/kg, was determined at the sampling site situated close to railway with the wood ties. It was in the 2-cm depth. The least concentration of copper was determined in the sample taken in the 10-m distance from the railway in the 30-cm depth. This sample was also taken in the locality with woods ties and the concentration was 1.7450 mg/kg. The trend in iron concentrations determined for individual samples was similar as for copper, however, the concentrations values were different. The highest concentration was 16.2818 g/kg and the least level was 1.3770 g/kg.

The significant difference in heavy metal concentrations obtained for both localities was observed. The content of individual elements was higher for the sampling site in the closest distance from the railway with wood ties compared to the sampling site with concrete ties. No significant difference was observed for the distances of 3m, 10m, and 25m from the railway.

Keywords: soil, heavy metals, copper, iron, mercury, woods ties, concrete ties, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), railway, atomic absorption spectrometry, AMA – 254

1. ÚVOD.....	7
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED	8
2.1 Charakteristika rtuti (Hg).....	8
2.1.1 Formy rtuti.....	8
2.1.2 Sloučeniny rtuti.....	9
2.2 Charakteristika mědi (Cu)	11
2.2.1 Sloučeniny mědi	13
2.3 Charakteristika železa (Fe)	15
2.3.1 Sloučeniny železa	16
2.4 Znečištění půd v důsledku železniční dopravy.....	17
2.4.1 Obecné informace o kontaminaci	17
2.4.2 Obohacení těžkými kovy v půdě – železnice v Číně.....	18
2.4.3 Železniční doprava jako závažný zdroj organických a anorganických škodlivin ...	19
3. METODIKA.....	21
3.1 Přístroje a laboratorní vybavení.....	21
3.1.1 Popis atomové absorpční spektrometrie	21
3.1.2 Popis AMA – 254 (Advanced mercury analyzer)	22
3.2 Chemikálie a referenční materiály.....	22
3.3 Místa odběru vzorků půd	23
3.3.1 Charakteristika odběrových míst.....	23
3.3.2 Lokalita u dřevěných pražců.....	23
3.3.3 Lokalita u betonových pražců.....	24
3.4 Odběr vzorků půd	25
3.5 Zpracování vzorků.....	25
3.6 Vlastní měření.....	26
3.6.1 Stanovení rtuti na AMA – 254	26
3.6.2 Stanovení mědi na AAS Thermo Scientific iCE 3500	26
3.6.2 Stanovení železa na AAS Thermo Scientific iCE 3500	26
3.7 Statistické zpracování naměřených dat.....	27
3.7.1 Charakteristiky stanovení Cu, Fe, Hg.....	27
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	28
4.1 Výsledky stanovení vzorků půd pro rtuť	28
4.1.1 Výsledky stanovení rtuti z lokality s dřevěnými pražci	28
4.1.2 Výsledky stanovení rtuti z lokality s betonovými pražci	30
4.1.3 Porovnání výsledků stanovení rtuti pro obě lokality	32
4.2 Výsledky stanovení vzorků půd pro měď.....	33
4.2.1 Výsledky stanovení mědi z lokality s dřevěnými pražci	33
4.2.2 Výsledky stanovení mědi z lokality s betonovými pražci	35
4.2.3 Porovnání výsledků stanovení mědi pro obě lokality.....	37
4.3 Výsledky stanovení vzorků půd pro železo	38
4.3.1 Výsledky stanovení železa z lokality s dřevěnými pražci	38
4.3.2 Výsledky stanovení železa z lokality s betonovými pražci	40
4.3.3 Porovnání výsledků stanovení železa pro obě lokality.....	42
5. ZÁVĚR.....	44
6. SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ	46
7. PŘÍLOHY	49

1. ÚVOD

Rtuť, železo a měď patří mezi těžké kovy, ze kterých je zřejmě v dnešní době nejvíce diskutovaná rtuť. Tento prvek je nebezpečný kvůli své toxicitě a neblaze působí na živé organismy. Konkrétně jedna forma rtuti je obzvláště nebezpečná. Sloučenina má název dimethylrtuť. Tato organokovová forma rtuti má vyšší rozpustnost v tucích a může se tak snadno hromadit v organismech.

Problematika mědi je řešena v souvislosti s pitnou vodou. Zde se měď může vyskytovat ve zvýšených koncentracích. Zvýšené hodnoty koncentrace mědi, nad 2,5 mg/l, mohou vyvolat bolesti hlavy, břicha, následné zvracení a celkovou nevolnost. Voda znečištěná mědí má nahořklou chuť. V místech, kde se vyskytuje půda, se měď váže na tuhé částice a snižuje tak svoji toxicitu.

V souvislosti s železem je spojena právě měď. Je důležitá pro bezchybný metabolismus železa v lidském těle. Železo hraje velice důležitou roli v přenosu kyslíku krví. Základní strukturou pro tento přenos je hem.

V této práci se budu soustředit na stanovení koncentrací těchto prvků v půdě. Budou sledovány závislosti koncentrace na hloubce a závislosti koncentrace na vzdálenosti od železničního tělesa.

V práci budou pozorovány dvě lokality a v závěru proběhne porovnání mezi odběrovými místy. Práce bude dále obsahovat zhodnocení možných vlivů o kontaminaci zvolených odběrových míst a výčet koncentrací jednotlivých těžkých kovů.

2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1 Charakteristika rtuti (Hg)

Rtuť se nachází ve II.B skupině periodického systému. Jde o kapalný kov (za laboratorní teploty). V přírodě jde o vzácný prvek, průměrný obsah se odhaduje na méně než miliontinu hmotnosti hornin. Rtuť nepatří mezi biogenní prvky. Její význam spočívá v tom, že je ve vysokých koncentracích velmi toxická a že poměrně vysoké obsahy rtuti kolují v biosféře. Na přeměnách a cyklech rtuti v prostředí se podílejí některé mikroorganismy. (Šimek M., 2003)

Rtuť nalezneme v mnoha různých sloučeninách. Do životního prostředí se rtuť dostává několika cestami. Nejčastějšími cestami jsou: těžba a upravování rud mědi a zinku, průmyslová výroba (zejména výroba chlóru), spalování fosilních paliv (zejména některých druhů uhlí) a spalování odpadů. (Šimek M., 2004)

2.1.1 Formy rtuti

Elementární rtuť

Elementární rtuť se užívá v mnohých průmyslových produktech, teploměrech, světelných zdrojích (Hg výbojky) atd. Velké procento par rtuti se dostává do ovzduší při spalování uhlí a paliv. Přírodním zdrojem rtuti je sopečná erupce. Ve vzduchu se nachází ve formě par. Rtuť se snadno vypařuje za běžné teploty a její páry jsou velice toxické. Při nádechu se může dostat do plic, odkud difunduje do krve a přes krev se dostane do mozku. Zde způsobí poruchy koordinace, vidění a další potíže. (Šimek M., 2004)

Amalgámy rtuti

Amalgámy jsou roztoky nebo slitiny, které rtuť tvoří téměř se všemi kovy. Příkladem může být zubařský amalgám, který je směsí Hg (1/2) a Ag + Sn. Rtuť se může využívat k těžbě zlata nebo stříbra (ruda se mísí se rtutí, která s daným kovem vytvoří již zmíněný amalgám, poté se rtuť odpaří a lze tak získat stříbro či zlato). (Šimek M., 2004)

Iontová rtuť

Nejhojnějším iontem rtuti je dvojmocný iont Hg^{2+} , který tvoří známý HgS (sulfid rtuťnatý). Tato sloučenina je silně nerozpustná, a proto se někdy využívá v průmyslu jako metoda odstranění rtuti z roztoku tak, že se přidá jiná sůl s iontem S^{2-} , často Na_2S . Ten vysráží rtuť podle rovnice: $\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}$. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ je však ve vodě rozpustná sůl. HgO

se využívá v bateriích. Rtuť ochotně vytváří sloučeniny s chlorem: HgCl_2 , nebo s $-\text{CH}_3$ (organortuťnaté sloučeniny: dimethylrtuť a chlorid methylrtuťnatý). Tyto sloučeniny vznikají přirozeně ve vodních ekosystémech a jsou vysoce toxické. (Šimek M., 2004)

Methylace rtuti

Některé kovy i polokovy (jako jsou Ni, Sn, Sb, Hg, Pb, As, Se, Ge) mohou být činností mikroorganismů vázány na alkylové skupiny a tvořit organokovové sloučeniny. V přírodě je častá methylace, tj. vazba kovů s methylovou skupinou. Methylace se řadí mezi nejlépe popsané procesy bioalkylace. Bioalkylace rapidně mění vlastnosti sloučenin, především jejich rozpustnost, těkavost a tím se zvyšuje pohyblivost v prostředí. Podstatně vyšší rozpustnost organokovových sloučenin v tucích potom zvyšuje nahromadění rtuti v organismu. (Šimek M., 2003)

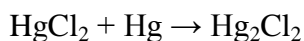
2.1.2 Sloučeniny rtuti

Karbidy (acetylidy) a nitridy

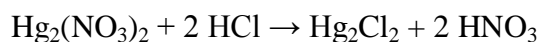
Karbidy a nitridy jsou nestabilní sloučeniny, u rtuti až explozivní povahy. (Muck A., 2006)

Chlorid rtuťný Hg_2Cl_2

Chlorid rtuťný tzv. *kalomel*, se dá připravit suchou cestou sublimací rtuti s chloridem rtuťnatým nebo podle jiného způsobu, který spočívá v sublimaci směsi síranu rtuťnatého, rtuti a chloridu sodného:



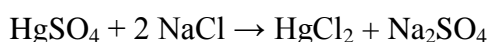
Dále se může připravit mokrou cestou srážením, protože je jen málo rozpustný:



Jinak ho můžeme získat redukcí chloridu rtuťnatého, například za účasti oxidu siřičitého. Chlorid rtuťný je bílá krystalická hmota nebo prášek. Na světle šedne. Tato skutečnost je způsobena rozkladem na rtuť a chlorid rtuťnatý. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Chlorid rtuťnatý HgCl_2

Chlorid rtuťnatý zvaný také jako *sublimát*, je možné získat syntézou prvků nebo sublimací síranu rtuťnatého s chloridem sodným:



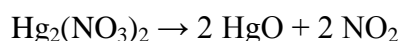
Vzniká též rozpouštěním oxidu rtuťnatého v HCl nebo rtuti v lučavce královské.

Chlorid rtuťnatý je bílá krystalická látka, která je rozpustná ve vodě. Ve vodném prostředí je jen málo disociován a hydrolyzován.

Jedná se o prudký jed. Měl své využití v lékařství jako účinný dezinfekční prostředek. V technické praxi se využívá při ochraně dřeva před hnitím a používal se také ve fotografii. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Oxid rtuťnatý HgO

Oxid rtuťnatý se vyskytuje v červené a žluté barevné modifikaci. Obě modifikace mají totožnou strukturu. Červená modifikace se získává tepelným rozkladem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ či $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



Další způsob výroby červené modifikace spočívá v zahřátí rtuti v atmosféře kyslíku při 350°C. Žlutá modifikace vzniká za studena, nejčastěji srážením z vodných roztoků solí Hg^{2+} hydroxidem alkalického kovu. Rozdíl v barvě je způsoben velikostí částic. (Muck A., 2006)

Dusičnan rtuťný $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

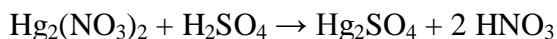
Dusičnan rtuťný se může připravit rozpouštěním nadbytku rtuti v teplé a zředěné kyselině dusičné a krystalizuje se dvěma molekulami vody. V malém množství vody se rozpouští, ale ve velkém množství se hydrolyzuje na světle žlutou zásaditou sůl $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$. Připravujeme-li jeho roztok, tak se přidává zředěná kyselina dusičná a k zamezení vzdušné oxidace se ještě přidá vždy malé množství rtuti. V roztoku snadno oxiduje a má využití jako redukční činidlo. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Dusičnan rtuťnatý $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Dusičnan rtuťnatý se vyrobí rozpouštěním rtuti v nadbytku kyseliny dusičné. Tvoří rozplývavé krystaly s jednou molekulou vody, které jsou bezbarvé. Velice snadno se hydrolyzuje, a proto se při přípravě rozpouští ve zředěné kyselině dusičné. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Síran rtuťný Hg₂SO₄

Síran rtuťný vznikne srážením rtuťného iontu se zředěnou kyselinou sírovou podle rovnice:



Síran rtuťný je ve vodě málo rozpustný, má využití jako katalyzátor v organické chemii. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Sulfid rtuťnatý HgS

Sulfid rtuťnatý existuje ve dvou modifikacích. Černou modifikaci získáme přímou syntézou prvků, která probíhá za chladu. Černá forma sublimací přejde v červenou.

Ve vodě je nerozpustný, kyseliny na něj téměř nepůsobí, rozpouští se pouze v lučavce královské. Používá se jako barva nebo líčidlo (rumělka). (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Síran rtuťnatý HgSO₄

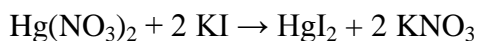
Síran rtuťnatý se připraví vařením rtuti v přebytku koncentrované kyseliny sírové. Tvoří malé bílé krystalky, které jsou v menším množství vody rozpustné, ale v nadbytku vody se hydrolyzují podle rovnice:



(Pavelka V., Schütz A., 1974)

Jodid rtuťnatý HgI₂

Jodid rtuťnatý se připraví přímo z prvků nebo vysrážením roztoku rtuťnaté soli odpovídajícím množstvím jodidu draselného:



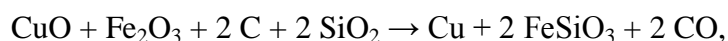
Má tmavě červenou barvu a je rozpustný v roztoku alkalického jodidu. Vzniká tak komplexní jodortuťnatan, např. K₂[HgI₄], který se využívá v analytické chemii v tzv. *Nesslerově činidle* k prokázání amoniaku. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

2.2 Charakteristika mědi (Cu)

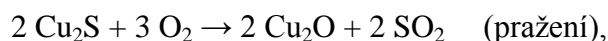
V přírodě se měď vyskytuje zejména v těchto známých formách: ryzí Cu, chalkopyrit (kyz měděný) CuFeS₂, bornit Cu₃FeS₃, chalkozin Cu₂S, tenorit CuO, kuprit Cu₂O, malachit CuCO₃ · Cu(OH)₂, azurit 2CuCO₃ · Cu(OH)₂. (Muck A., 2006)

Měď zná lidstvo již od dávných dob. Stáří některých výrobků z mědi a bronzu je odhadováno až na 5500 až 6000 let. Řekové měli měděné nářadí a přibližně od roku 1000 př. n. l. znali slitinu bronz. Ve starověku byl největším zdrojem mědi ostrov Cyprus (latinsky *Cyperium*) a měď měla označení jako cyperský kov (lat. *aes cyprium*). Toto označení dalo pojmenování mědi v latině - *cuprum*. (Pavelka V, Schütz A., 1974)

Dnes jsou hlavními zdroji mědi sulfidické rudy obsahující železo, které jsou obvykle na obsah mědi chudé. Hutnické zpracování se rozděluje na pochody pražení (odstranění části síry), tavení na měděný kamínek ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$) a zpracování tohoto kamínku na surovou měď. Dříve se používal způsob pražně – redukční, který má následující schéma:



kdy železo přecházelo do strusky ve formě křemičitanu. Podle dalšího způsobu pražně – reakčního se nejdříve měděný kamínek taví za přítupu vzduchu a probíhá zde přeměna sulfidů v oxidy jako při obyčejném pražení. Před ukončením této přeměny se přeruší přívod vzduchu a vzniklé oxidy začnou reagovat se zbylými sulfidy:



V dnešní době se měď vyrábí tzv. bessemerací (někdy nazývané jako pražení s „větrem“). Hlavní část mědi se čistí elektrolyticky. Odlíjí se z ní anody, které se následně vloží do elektrolytu - okyseleného roztoku CuSO_4 . Anoda se při elektrolýze pomalu rozpouští a čistý kov se hromadí na katodě. Anodické kaly jsou pak velmi cenným zdrojem Ag, Au a dalších drahých kovů. (Muck A., 2006)

Měď je kov červené barvy. Pokud je vytepán ve fólii, tak propouští zelené světlo. Krystalizuje v krychlové soustavě, taje při 1083°C . Je to kov kujný a tažný. Výborně vede elektrinu a teplo. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Na vzduchu je měď stálá, ale při zahřívání za vyšší teploty se oxiduje a vzniká oxid měďný a měďnatý. Ochoťně se slučuje s halogeny. Za vyšší teploty reaguje i se sírou, selenem a fosforem. Reaguje se zředěnou kyselinou dusičnou a s horkou koncentrovanou kyselinou sírovou. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Pokud je měď po dlouhá léta vystavena okolnímu prostředí, zejména účinkům vzduchu (tedy kyslíku, oxidu uhličitého a vlhkosti), tak se potáhne vrstvou zeleného zásaditého uhličitanu měďnatého. Tato vrstva je známá pod pojmem *měděnka*. Velice často se objevuje na střeších budov, které jsou pokryté měděným plechem. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

V průmyslu i praxi má měď všestranné a značné použití. Jak samotná (dráty, nářadí, nádoby, plechy na pokrývání střech aj.), tak i ve slitinách. Nejčastější jsou mosazi, slitiny mědi a zinku. Mnohé slitiny mědi mají vysoký podíl niklu, příklady mohou být: argentin, konstantan, nikelin. Velmi důležité jsou slitiny mědi zvané bronzy. Jsou to slitiny s cínem. Často se v bronzích objevují příměsi zinku, olova i hliníku. Slitiny jsou pak tvrdé, dobře odlévatelné a opracovatelné. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

2.2.1 Sloučeniny mědi

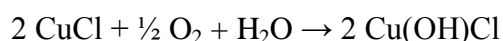
Sloučeniny mědi jsou odvozeny jak z mědi jednomocné, tak dvojmocné. Existují i sloučeniny s mědí trojmocnou, které ovšem nejsou tak časté. Příkladem může být oxid mědi Cu_2O_3 . Má červenou barvu, odvozuje se od něj nestálý měditanový ion. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Oxid měďný Cu_2O

Oxid měďný je sloučenina, která má dvojí zbarvení. Může se vyskytovat ve formě červené nebo žluté. Zbarvení je závislé na velikosti částic. Nejlépe lze tuto sloučeninu získat pomocí redukce některých měďnatých solí. Oxid měďný je ve vodě nerozpustný. Hojně se využívá ve sklářství. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Chlorid měďný CuCl

Chlorid měďný se vytvoří zahřátím CuCl_2 s kovovou mědí v koncentrované kyselině chlorovodíkové jako tmavošedá komplexní kyselina $\text{H}[\text{CuCl}_2]$. Při zředění tohoto roztoku se již zmíněná kyselina rozkládá za odštěpení HCl . Vzniká tak těžkorozpustná sraženina bílé barvy o vzorci CuCl . Sloučenina je v suchém prostředí stálá a ve vlhkém prostředí se oxiduje na zelený bazický chlorid měďnatý:



(Muck A., 2006)

Chlorid měďný se využívá především v průmyslu a to jako katalyzátor nebo se používá k zachycení oxidu uhelnatého.

Oxid měďnatý CuO

Oxid měďnatý se získá při zahřívání mědi na vzduchu. Zahřívání probíhá až do červeného žáru. Je hnědočervené barvy a vytvoří se žiháním hydroxidu, dusičnanu měďnatého či zásaditého uhličitanu.

Při velmi silném žihání oxid měďnatý odštěpuje kyslík a změní se tak v oxid měďný. Snadno se redukuje, a tudíž nachází své uplatnění jako oxidační prostředek v organické elementární analýze. Ve vodě je nerozpustný. Při reakci s ředěnými kyselinami poskytuje měďnaté soli. Skláři tuto sloučeninu používají na výrobu emailů a za jeho pomoci se barví namodro či nazeleno. Za přítomnosti SnO, vhodného redukčního činidla, se jím může barvit i na červeno. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

Hydroxid měďnatý Cu(OH)₂

Tento hydroxid je světle modrá sraženina, která vzniká reakcí měďnaté soli s alkalickým hydroxidem. Při varu s vodou se rozloží na hydratovaný oxid měďnatý

Přidání vlnanu k roztoku měďnaté soli zamezí vysrážení hydroxidu měďnatého, vytvoří se zde komplexní ion. Tento roztok je známý jako Fehlingovo činidlo, které má význam při dokazování redukujících látek, zejména sacharidů. Dochází zde ke vzniku červeného oxidu měďného. (Pavelka V., Schütz A., 1974)

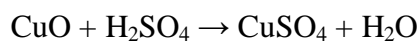
Chlorid měďnatý CuCl₂

Chlorid měďnatý má tmavě hnědé zbarvení. Může se získat spálením mědi v proudu chlóru. Další možnost přípravy spočívá v zahřívání dihydrátu v proudu chlorovodíku. Krystalický dihydrát zelené barvy lze připravit reakcí oxidu měďnatého s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Chlorid měďnatý se využívá při syntézách v organické chemii a také v pyrotechnice. (Muck A., 2006)

Síran měďnatý CuSO₄

Tato sloučenina je v bezvodém stavu bílá. V krystalickém stavu s pěti molekulami vody má zbarvení modré a je známá jako modrá skalice. Ve vodě se dobře rozpouští, v alkoholech je však nerozpustný. Když je ponechán na vzduchu, tak zvětrává. Ve vodném roztoku je hydrolyzován a jeho roztoky vykazují kyselost. Ve velkých množstvích se síran měďnatý připraví rozpouštěním mědi v teplé a zředěné kyselině sírové za současného vhnání vzduchu nebo za přídavku kyseliny dusičné:





(Pavelka V., Schütz A., 1974)

Při zahřívání ztrácí pentahydrát svou vodu a přechází tak na monohydrát a dále na bezvodý síran měďnatý.

Použití této sloučeniny je rozsáhlé. Je součástí řady postřiků, které se používají především ve vinařství a ovocnářství. (Muck A., 2006)

2.3 Charakteristika železa (Fe)

Železo (latinsky *ferrum*) patří do VIII. B skupiny periodického systému. Společně s Fe do VIII. A skupiny patří dále Ru, Os, (Hs).

Ze životního hlediska železo hraje velmi významnou roli v přenosu kyslíku, který je potřebný pro tkáň. Dále je železo přítomné v procesech přenosu elektronů. Až na několik výjimek ze světa bakterií, není život bez železa vůbec možný. (Greenwood N.N., Earnshaw A., 1993)

Vlivem stálosti atomových jader je železo značně rozšířeno ve vesmíru. Na Zemi patří mezi hlavní součásti zemské kůry a sideritických meteoritů. V dnešní době je již také známo, že je železo v kovové formě přítomno v měsíčním prachu. Množství takovéto formy je odhadováno na 0,5% . Při průměrné tloušťce měsíčního prachu, která činí 10m, je hmotnost železa odhadována na 10^{12} tuny. (Greenwood N.N., Earnshaw A., 1993)

V přírodě je železo nejvíce rozšířeno ve formách oxidů a uhličitánů. Hlavní jsou: hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a siderit (FeCO_3). Často se též objevuje v podobě pyritu (FeS_2), který však není výchozí rudou k výrobě železa. V tomto případě se totiž železo špatně odděluje od síry. (Greenwood N.N., Earnshaw A., 1993)

Čisté železo se v malém množství vyrábí pomocí redukce čistého oxidu nebo hydroxidu vodíkem. Další možností je karbonylový způsob, kdy se železo zahřeje v atmosféře oxidu uhelnatého za tlaku. Následně vzniklý pentakarbonyl železa se potom rozkládá při teplotě 250°C na práškový kov. Větší význam než čisté železo mají dnes nejrozmanitější oceli. Železo zde nachází největší využití. (Greenwood N.N., Earnshaw A., 1993)

2.3.1 Sloučeniny železa

Oxid železnatý FeO

Oxid železnatý lze připravit zahříváním šřavelanu železnatého bez přítomnosti kyslíku podle rovnice:



Druhým způsobem přípravy může být zahřívání železa v atmosféře kyslíku o nízkém parciálním tlaku. FeO je stabilní při zvýšené teplotě. Při teplotách pod 575°C disproportionuje na Fe a Fe₃O₄. (Muck A., 2006)

Hydroxid železnatý Fe(OH)₂

Hydroxid železnatý je bílá sraženina zásaditých vlastností, která vzniká bez přístupu vzduchu. Je nestálý a postupně se rozkládá na Fe₃O₄ za současného vývoje vodíku. Za přítomnosti kyslíku tato sloučenina tmavne a postupně přechází na červenohnědě zbarvený oxid železitý. (Muck A., 2006)

Oxid železitý Fe₂O₃ a oxid železnato – železitý Fe₃O₄

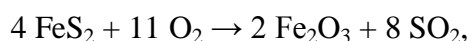
Při zahřívání oxidu železitého za přístupu vzduchu a při teplotě nad 1400°C vzniká v závislosti na parciálním tlaku kyslíku smíšený oxid železnato – železitý. Tento oxid vzniká s inverzní spinelovou strukturou Fe⁽⁺²⁾Fe⁽⁺³⁾O₄, přičemž polovina železitých kationů osidluje tetraedrické dutinky a kation železnatý spolu s druhou polovinou železitých obsazuje oktaedrické dutinky. (Muck A., 2006)

Sulfid železnatý FeS

FeS se získá reakcí vodných roztoků železnatých solí se sulfidem alkalického kovu. Další možností získání této sloučeniny je přímé slučování příslušných prvků. (Muck A., 2006)

Disulfid železnatý FeS₂

Tuto sloučeninu můžeme připravit zahříváním oxidu železitého v atmosféře sulfanu. Ve volné přírodě ho nalezneme jako minerál pyrit, který je žlutý a má kovový lesk. Při zahřívání za přítomnosti vzduchu se pyrit oxiduje podle schématu:



ale při zahřívání za sníženého tlaku se rozkládá na sulfid železnatý a síru. (Muck A., 2006)

Hexakynoželezitan draselný $K_3[Fe(CN)_6]$

V tomto případě se jedná o červený krystalický komplex, který se nazývá červená krevní sůl. V aniontu jsou ligandy CN^- koordinovány labilně, a tak jsou hexakynoželezitany jedovaté látky. Uvolňují se z nich totiž stopová množství HCN.

Pokud budeme na roztok hexakynoželezitanu draselného působit roztokem železité soli, vznikne sraženina tmavě modré barvy, která je známá pod názvem Turnbullova modř. (Muck A., 2006)

Hexakynoželezitan draselný $K_4[Fe(CN)_6]$

$K_4[Fe(CN)_6]$, nazýván jako žlutá krevní sůl, krystalizuje ve velkých sírově žlutých krystalech. Krystalizuje z vodného roztoku jako trihydrát. Oxidací ho lze převést na červenou krevní sůl.

Přidání hexakynoželezitanu draselného do vodného roztoku obsahující železitou sůl vznikne sraženina. Tato sraženina je tmavě modrá a je označována pod pojmem berlínská modř či pruská modř. (Muck A., 2006)

Bis(η -cyklopentadienyl)železnatý komplex $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ (ferrocen)

Ferrocen je organokovová sloučenina, která má velký význam v organické chemii. Je to krystalická sloučenina oranžové barvy. Je mimořádně tepelně stálý, až do teplot nad $500^\circ C$. Ve struktuře molekuly jsou pentadienylové kruhy uspořádány paralelně, často nazýváno jako sendvičová struktura. (Muck A., 2006)

2.4 Znečištění půd v důsledku železniční dopravy

2.4.1 Obecné informace o kontaminaci

S lidskou činností je spojena železniční doprava, která slouží k přepravě nákladů a osob. Tato přeprava je spojena s možnou kontaminací půd.

Půdní prostředí je základním místem pro možnou kontaminaci dalších prostředí. Znalost šíření různých škodlivin z pražcového podloží do okolního půdního prostředí je potom důležitá z hlediska předvídání možného negativního vlivu kontaminantů na ostatní složky životního prostředí.

Obsah cizorodých sloučenin v půdním prostředí je většinou zapříčiněn únikem přepravovaných nebezpečných látek nebo vlastních provozních hmot dopravních prostředků do blízkého okolí dopravních koridorů.

Dalším možným kontaminantem mohou být dřevěné pražce. Dřevo, jako přírodní materiál, bývá degradováno vlivem biologických prostředků. Biologickými prostředky mohou být: bakterie, houby a hmyz. Příklady z říše hub mohou být: *Serpula lacrymans*, *Coniophora puteana*, *Antrodia vaillantii* a další. (Reinprecht L., 2010)

Pro zvýšení odolnosti dřeva se užívají různé impregnační směsi. Dříve se nejvíce využívaly ochranné směsi na bázi térového oleje, sloučenin rtuti (HgCl_2) a sloučenin mědi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuO , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). V dnešní době se složení impregnačních směsí řídí platnou legislativou. (Reinprecht L., 2010)

2.4.2 Obohacení těžkými kovy v půdě – železnice v Číně

Ve studii autorů Zhang H., Zhang Y., Wang Z., Ding M. se pojednává o kontaminaci životního prostředí těžkými kovy. Je zde zkoumán vliv železnice na půdní podloží podél úseku Dilí – Ulan. Vzorky půd byly odebírány ve vzdálenostech 2, 5, 10, 20, 30, 50, 60, 70, 80, 100 a 150m od železničního tělesa. Odběrové hloubky byly 5, 10, 20 a 30cm. Autoři se zaměřili na tyto prvky: V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Cd a Pb. Výsledky v této práci naznačují následující skutečnosti:

- Koncentrace V, Co a Rb se výrazně nelišily v různých vzdálenostech od tratě. Koncentrace Cr, Ni, Cu, Zn, Cd a Pb se prudce měnily v náspu.
- Ze statistických analýz výsledků získaných pro Pb, Cd a Zn v půdách byla vyvozena skutečnost, že fungování železnice má vliv na hodnoty koncentrací těchto prvků. Tento fakt byl pozorován do vzdálenosti pěti metrů od železničního náspu a do horizontální hloubky 10cm.
- V porovnání s ostatními železnicemi po celém světě, byly průměrné koncentrace ve studii autorů Zhang H., Zhang Y., Wang Z., Ding M. relativně nižší, než koncentrace naměřené v jiných oblastech světa. Porovnání je vyobrazeno v následující tabulce.

(Zhang H., Zhang Y., Wang Z., Ding M., 2013)

Tabulka 1. Srovnání průměrných koncentrací kovů v půdách pro odlišné železnice (mg/kg)

Železnice / prvek	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Cd	Pb
Longxi-Haizhou železnice, Čína	-	57,27	-	18,01	35,48	304,65	-	0,31	89,72
Chengdu-Kunming železnice, Čína	-	-	-	-	59,2	235,3	-	1,19	35,3
Chengdu-Chongqing železnice, Čína	-	-	-	-	16,3	59,5	-	0,33	18,1
Ława Główna křižovatka, Polsko (nástupiště)	-	14	2	-	24	84	-	<0,5	55
Qinghai-Tibet železnice	54,21	32,70	7,99	18,90	14,96	36,83	97,31	0,103	19,21
Původní hodnoty ze světa	-	70	-	50	30	90	-	0,35	35

Zvýrazněné hodnoty v tabulce zaznamenávají koncentraci těžkých kovů v půdě v rámci rozmezí 2 – 150m od úpatí náspu, nezahrnují však koncentrace naměřené přímo v náspu. (Zhang H., Zhang Y., Wang Z., Ding M., 2013)

2.4.3 Železniční doprava jako závažný zdroj organických a anorganických škodlivin

Studie polských autorů Wiłkomirski B., Sudnik-Wójcikowska B., Galera H., Wierzbicka M., Malawska M. pojednává o znečištění těžkými kovy (Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, Fe Co, Cr, Mo) a polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAH). Jak PAH tak těžké kovy byly stanovovány ve vzorcích půd a rostlin.

Vzorky půd a rostlin byly odebírány v rozdílných místech polského nádraží Ława Główna. Studované oblasti železnice byly čtyři: nakládací prostor, hlavní trať probíhající nástupištěm, čistící zařízení pro železniční park a odstavná kolej.

Ve všech odběrových místech se projevila silná kontaminace PAH. Nejvíce kontaminované vzorky půd byly z místa odstavné koleje a z oblasti tratě, která probíhá nástupištěm. Hodnoty se pohybovaly v rozmezí mikrogramů na kilogram. Na odstavné koleji byl výsledek 59,508 µg/kg a v místě nástupiště 49,670 µg/kg. V dalších odběrových místech už byla koncentrace nižší (nakládací prostor – 17,948 µg/kg a čistící zařízení pro železniční park – 15,376 µg/kg). PAH byly stanovovány také v rostlinách, které se vyskytovaly

v místech odběru vzorků. Nejvíce kontaminovanou rostlinou byla smetánka lékařská (*Taraxacum officinale*), pro kterou byla zjištěna koncentrace 22,492 µg/kg. Tato rostlina rostla v místech čistícího zařízení.

Ve vzorcích byly také stanovovány těžké kovy. Nejvyšší koncentrace Pb, Zn, Hg a Cd byly stanoveny na odstavné koleji, zatímco koncentrace Fe byla nejvyšší v oblasti nástupiště. Vysoké koncentrace rtuti byly pozorovány v místě čistícího zařízení.

Stanovení těžkých kovů a PAH bylo provedeno pomocí několika analytických metod. Pro stanovení PAH v rostlinných a půdních vzorcích byla využita plynová chromatografie s hmotnostním detektorem (GC/MS). Koncentrace rtuti byla stanovena přístrojem AMA – 254. Zbývající těžké kovy byly určeny pomocí ICP–MS a ICP–OES. Rostlinné vzorky byly analyzovány pomocí ICP–MS a půdní vzorky pomocí optické emisní spektrometrie. (Wiłkomirski B., Sudnik-Wójcikowska B., Galera H., Wierzbicka M., Malawska M., 2011)

3. METODIKA

3.1 Přístroje a laboratorní vybavení

- přístroj AMA – 254, Advanced mercury analyzer, Analyzátor stopových množství rtuti – výrobce Altec, Praha, Česká republika
- přístroj AAS Thermo Scientific iCE 3500 – výrobce Thermo Fisher Scientific inc., Cambridge, Velká Británie
- aparatura pro přípravu demineralizované vody Mili Q – water system – Millipore S.A., Mohlshein, Francie
- třepačka – výrobce Kavalier, Votice, Česká republika
- analytické váhy – výrobce Kern & Sohn GmbH, Balingen, Spolková republika Německo

3.1.1 Popis atomové absorpční spektrometrie

U těchto metod se pozoruje pohlcené (absorbované) záření. Toto záření pohlcuje stanovovaná složka. Když světelné záření prochází prostředím, tak dochází k úbytku jeho toku vlivem daného prostředí. Do prostředí na počátku vstupuje tok záření Φ_0 a vystupuje tok Φ .

Jestliže dáme tyto hodnoty do poměru a vynásobíme stem, tak získáme transmitanci (propustnost). Vzorec pro propustnost je následující $T = (\Phi / \Phi_0) \cdot 100$. Propustnost se různí s vlnovou délkou a závisí na koncentraci částic v prostředí a na tloušťce pohlcujícího prostředí. Když zlogaritmujeme propustnost, tak získáme veličinu absorbance (extinkce).

Vztah mezi absorbancí (A), koncentrací (c), tloušťkou vrstvy pohlcujícího prostředí (l) a absorpčním koeficientem (ϵ) se nazývá Lambert – Beerův zákon. Zákon je dán touto rovnicí:

$$A = c \cdot \epsilon \cdot l$$

(Drbal, Křížek, 1999)

3.1.2 Popis AMA – 254 (Advanced mercury analyzer)

Zpracování vzorku v AMA 254

Nejprve se vzorek o známé navážce vloží do lodičky. Poté se pomocí řídicího počítače tato lodička zasune do přístroje, přesněji do spalovací trubice.

Dále nastává řízený ohřev spalovací pece. Dojde k vysušení a následnému spálení vzorku. Rozkladné produkty putují přes katalyzátor, kde je dokončena oxidace produktů a jsou zachyceny látky kyselé povahy (např. halogeny a oxidy síry).

Rozkladné produkty dále putují přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Produkty často obsahují vodní páru. Celá plynová cesta je proto až po výstup z bloku měřících kyvet vyhřívána na 120°C. Takto je zamezeno kondenzaci vody.

Po dokončení rozkladu a stabilizaci teploty je zaměřeno zachycené množství rtuti. Nejprve je automaticky nastaveno zesílení zesilovače a je provedena korekce na temný proud detektoru a automatické nulování pro zaměření absorbance. Následně je rtuť z amalgamátoru uvolněna krátkým ohřevem. Oblak rtuťových par je nosným plynem unesen přes delší měřící kyvetu (1. pík). Dále se veškerá rtuť nashromáždí ve zpoždovací nádobce (minimum mezi píky) a z ní postupuje do kratší měřící kyvety. Množství rtuti je měřeno dvakrát s odlišnou citlivostí (poměr první a druhé kyvety je přibližně 15:1).

S ukončením vyhřívání je spuštěno chladicí čerpadlo, které chladí amalgamátor tak rychle, aby další měření vzorku mohlo probíhat bez zbytečného prodloužení. Veškerá data jsou vyslána do řídicího počítače, u kterého pracuje uživatel. (Návod k obsluze AMA – 254, 2005)

3.2 Chemikálie a referenční materiály

Pro rtuťový analyzátor byl použit certifikovaný referenční materiál No. 7001 Light Sandy Soil od společnosti Analytika Praha s.r.o., Česká republika.

Pro ředění vzorků, přípravu kalibrací, 2M kyseliny dusičné a pro AAS Thermo Scientific iCE 3500 byla používána demineralizovaná voda z aparatury Milli Q.

Dále byla používána kyselina dusičná o čistotě suprapur o koncentraci 65% od společnosti Merck (Darmstadt, Spolková republika Německo). Z této kyseliny byla ředěním získána 2M kyselina dusičná pro přípravu půdních výluhů.

Pro přípravu kalibračních standardů byly používány certifikované zásobní standardní roztoky železa (Analytika Praha s.r.o., Česká republika) a mědi (Merck, Darmstadt, Spolková republika Německo) o koncentraci 1000 mg/l.

Pro validaci analytických metod byl rovněž použit certifikovaný materiál SpS – WW2 od společnosti Spectrapure standards, Oslo, Norsko.

3.3 Místa odběru vzorků půd

3.3.1 Charakteristika odběrových míst

Zkoumaná místa se nacházejí v blízkosti železniční tratě u obce Řípec v Jižních Čechách. Jedná se o lokality s dvěma typy železničních pražců: dřevěnými a betonovými. Zkoumaná místa jsou od sebe vzdálena cca 300 metrů.

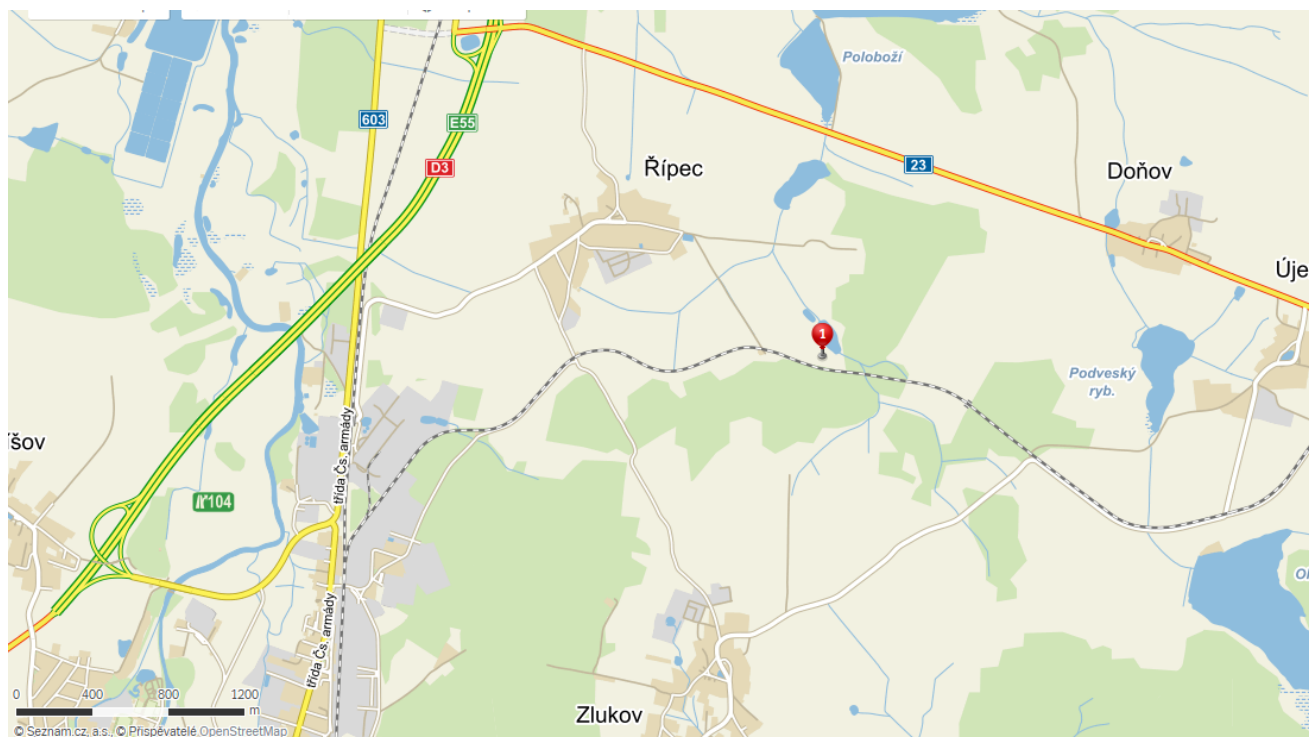
Lokality byly zvoleny na základě předpokladu o rozdílné kontaminaci těchto míst. Potenciálními zdroji kontaminace mohou být: dřevěné pražce, měděná trolej, otěr kol a sběračů lokomotiv a v neposlední řadě také náklady, které se pomocí železniční dopravy převážejí.

3.3.2 Lokalita u dřevěných pražců

Jedná se o lokalitu, která se nachází v těsné blízkosti u železniční tratě s dřevěnými pražci. Místem odběru vzorků byla přiléhající louka, která sousedí z jedné strany se smíšeným lesem a ze strany druhé se stromořadím, které ohraničuje tuto louku. Poté je ještě tato louka zakončena rybníkem.

Louka byla nejčastěji porostlá travami z čeledi lipnicovité (*Poaceae*). Hojnou rostlinou byla lipnice luční (*Poa pratensis*) a lipnice roční (*Poa annua*). Z hlediska půd byla tato lokalita poměrně bohatá na jíl, ten se objevoval nejčastěji v hloubkách 20 až 30cm.

GPS souřadnice: 49°12'27.622"N, 14°45'6.194"E



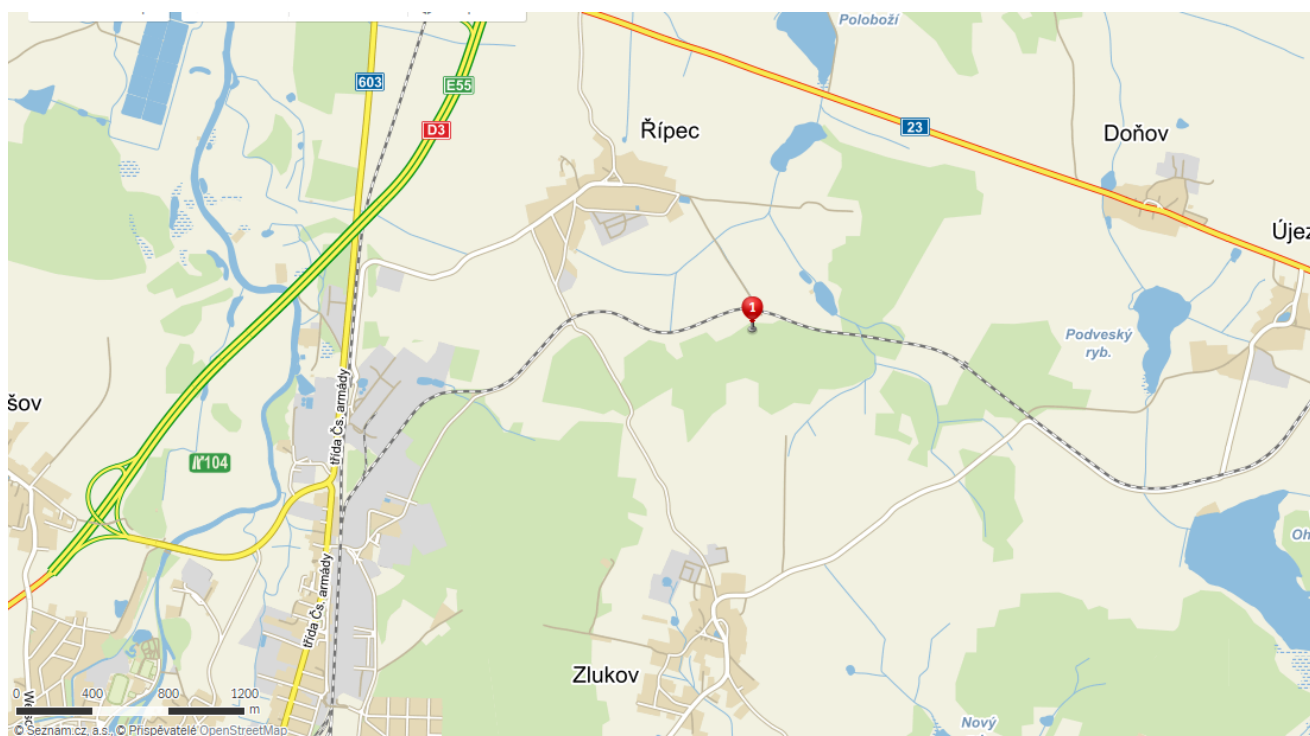
Obrázek 1.: Mapa lokality s dřevěnými pražci (www.mapy.cz)

3.3.3 Lokalita u betonových pražců

V tomto případě se jedná o lokalitu, která se opět nachází v těsné blízkosti železniční tratě, ovšem s betonovými pražci. Místem odběru vzorků byla opět přiléhající louka, která je z jedné strany ohraničena lesní cestou a ze strany druhé keřovým porostem. Poté je tato louka zakončena smíšeným lesem.

Tato oblast měla stejný porost jako lokalita u dřevěných pražců. Jíl však nebyl zastoupen v takovém množství jako v první lokalitě. V první odběrové vzdálenosti se zde vyskytovala půda se zrnitostí typu písek. Tento typ byl pouze v této vzdálenosti.

GPS souřadnice: 49°12'25.604"N, 14°44'48.890"E



Obrázek 2.: Mapa s lokalitou s betonovými pražci (www.mapy.cz)

3.4 Odběr vzorků půd

Odběr vzorků půd vždy probíhal na dvou zmíněných lokalitách. Odběry byly provedeny celkem třikrát a to v různých ročních obdobích. První odběr proběhl na jaře s datem 29. 4. 2014., druhý proběhl v létě dne 10. 8. 2014 a třetí proběhl na podzim s datem 30. 10. 2014.

Vzorky byly vždy odebírány z hloubek 2cm, 10cm, 20cm a 30cm ve vzdálenostech 1,5m, 3m, 10m a 25m od železničního tělesa.

Odběry byly prováděny pomocí kovové sondy pro odběr tuhých vzorků. Vzorky půd byly odebírány do plastových vzorkovnic.

3.5 Zpracování vzorků

Zpracování vzorků pro AMA 254 a AAS Thermo Scientific iCE 3500

Odebrané vzorky byly sušeny při laboratorní teplotě (přibližně 20°C). Po sušení proběhla homogenizace pomocí třecí misky, tloučku a síta o velikosti půlmilimetrových ok. Takto připravený vzorek byl přímo dávkován do rtuťového analyzátoru.

Pro AAS Thermo Scientific iCE 3500 byly vzorky dále zpracovávány (připravovány půdní výluhy). Po homogenizaci spočíval další postup v přidání 20ml HNO₃ (2 mol/l). Po okyselení byly vzorky vloženy do třepačky na dobu 6h. Po třepání proběhla filtrace za sníženého tlaku. Pro filtraci byla využita aparatura od společnosti Millipore S. A., Molsheim, Francie. Byly používány membránové filtry ze slisovaných skleněných vláken o porozitě 0,4μm. Výrobce filtrů je společnost Macherey – Nagel GmbH, Düren, Spolková republika Německo.

Po filtraci následovalo doplnění vzorku na objem 25ml. Pro doplnění byla použita HNO₃ (2 mol/l). Vzorky byly uchovány v lednici a po vyjmutí z lednice byly proměřovány na AAS Thermo Scientific iCE 3500.

3.6 Vlastní měření

3.6.1 Stanovení rtuti na AMA – 254

První krok měření spočíval v navážení vzorku půdy. Navažování bylo provedeno vždy na analytických vahách a hmotnost vzorku v navažovací lodičce se pohybovala okolo 20 – 30 mg půdy.

Pokynem z řídicího počítače byl vzorek vložen do přístroje. Byla nastavena doba sušení na 60s, spalování 150s, vypuzení 45s a po uplynutí celkového času těchto tří částí byla změřena konečná koncentrace rtuti ve vzorku.

3.6.2 Stanovení mědi na AAS Thermo Scientific iCE 3500

Pro stanovení mědi byla sestavena samostatná metoda. Vzorky byly měřeny při vlnové délce 324,8nm při šíři štěrbin 0,2nm. Doba integrace signálu byla 4s. Měření bylo vždy třikrát opakováno.

Zdrojem primárního záření byla výbojka s dutou katodou zhotovená z příslušného prvku (měď). Byla zvolena deuteriová korekce pozadí.

Analýza vzorků probíhala v režimu plamenové atomizace s typem plamenu vzduch – acetylen. Délka hořáku byla 5cm.

3.6.2 Stanovení železa na AAS Thermo Scientific iCE 3500

Tato metoda byla z velké části obdobná s metodou pro měď. Výjimku tvořila vlnová délka, která v tomto případě byla 248,3nm. Další změnou byl zdroj primárního záření (výbojka s dutou katodou pro železo). Délka hořáku byla opět 5 cm.

3.7 Statistické zpracování naměřených dat

3.7.1 Charakteristiky stanovení Cu, Fe, Hg

Tabulka 2.: Charakteristiky stanovení Cu a Fe pomocí AAS Thermo Scientific ICE 3500 a charakteristiky stanovení Hg pomocí AMA – 254

Charakteristika	Cu	Fe	Hg
Přesnost (výťažnost) (v %)	109,2	100,8	96,6
Preciznost (opakovatelnost) (v %)	0,36	0,29	1,95
LDR ^a (Cu a Fe v mg/l; Hg v µg/l)	$29,1 \cdot 10^{-3} - 10,0$	$228,2 \cdot 10^{-3} - 10,0$	1,19 – 200
LOD ^b (Cu a Fe v mg/kg; Hg v µg/l)	0,0544	42,8	0,36
LOQ ^c (Cu a Fe v mg/kg; Hg v µg/l)	0,1819	142,6	1,19
Citlivost (Cu a Fe v l/mg; Hg v l/µg)	0,0543	0,0277	0,0022
KK ^d	0,9994	0,9990	0,9975
CHK ^e (Cu a Fe v mg/l; Hg v µg/l)	0,0810	0,1587	2,3

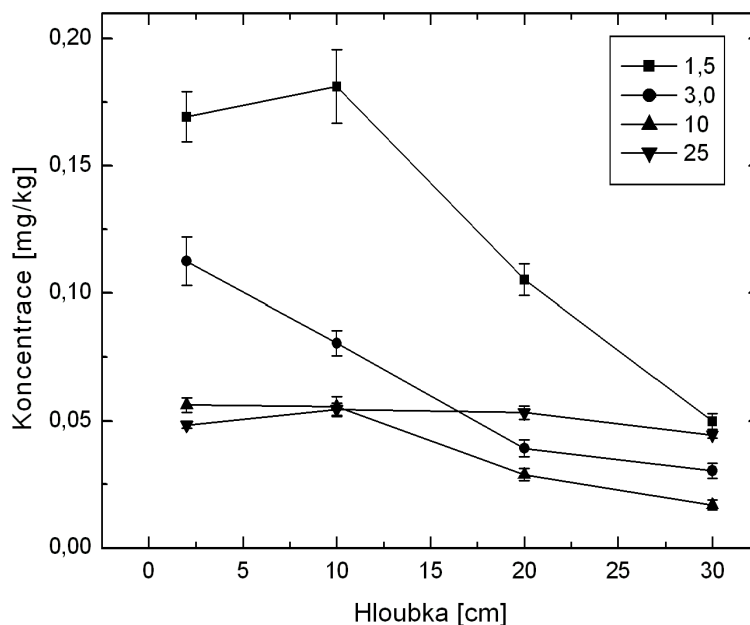
LDR^a – lineární dynamický rozsah, LOD^b – mez detekce, LOQ^c – mez stanovitelnosti, KK^d – korelační koeficient, CHK^e – charakteristická koncentrace

Pomocí certifikovaných referenčních materiálů (Light Sandy Soil 7001 a SpS – WW2 waste water level 2) byly určeny charakteristiky používaných analytických metod shrnuté v předcházející tabulce. Meze detekce a stanovitelnosti byly určeny na základě 3σ a 10σ kritéria.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výsledky stanovení vzorků půd pro rtuť

4.1.1 Výsledky stanovení rtuti z lokality s dřevěnými pražci

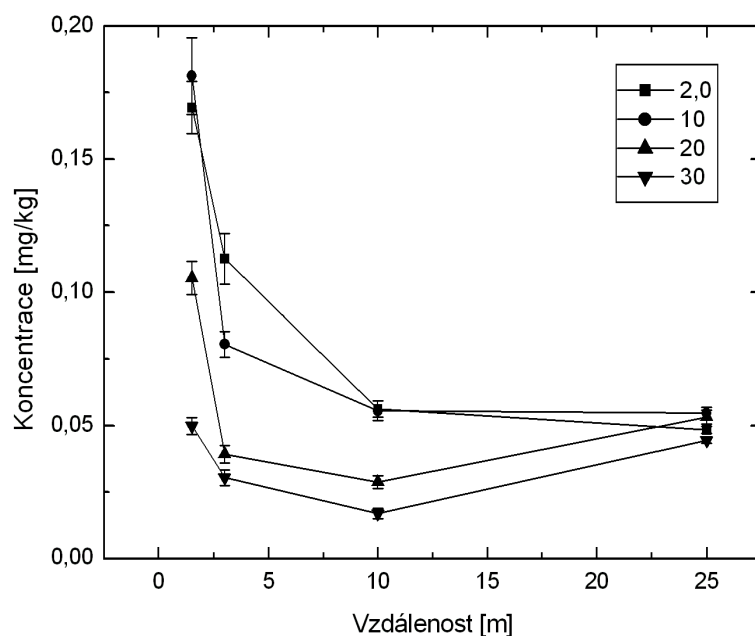


Obrázek 3.: Závislost koncentrace Hg na hloubce. Lokalita s dřevěnými pražci.

Na obrázku můžeme pozorovat klesající koncentraci. Čím se pohybujeme hlouběji v dané odběrové vzdálenosti, tím je koncentrace Hg nižší. Výjimku tvoří některé hodnoty:

- 0,1812 mg/kg (vzdálenost 1,5m; hloubka 10cm)
- 0,0546 mg/kg (vzdálenost 25m; hloubka 10cm)
- 0,0532 mg/kg (vzdálenost 25m; hloubka 20 cm)
- 0,0444 mg/kg (vzdálenost 25m; hloubka 30cm)

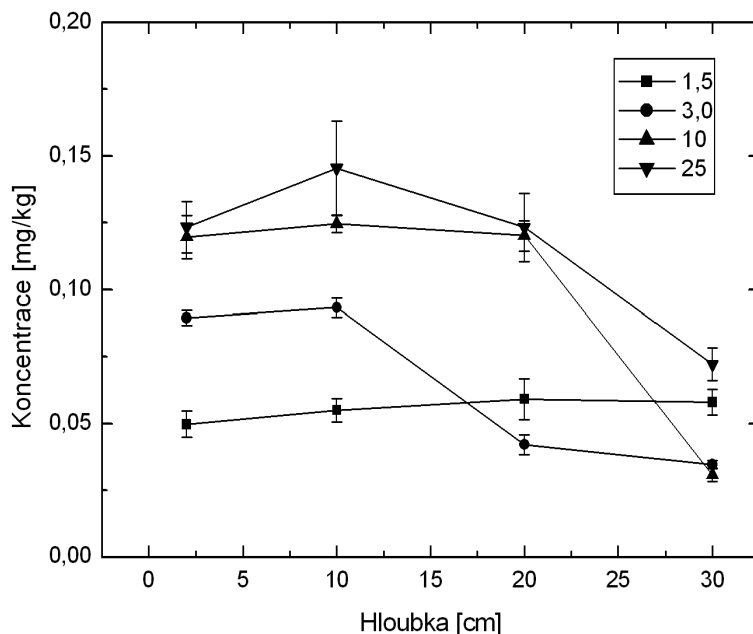
Nejvyšší naměřená koncentrace v této lokalitě byla 0,1812 mg/kg ze vzdálenosti 1,5m od železničního tělesa v hloubce 10cm. Naopak nejnižší koncentrace byla 0,0169 mg/kg ve vzdálenosti 10m od železničního tělesa v hloubce 30cm.



Obrázek 4.: Závislost koncentrace Hg na vzdálenosti. Lokalita s dřevěnými pražci.

Na tomto obrázku je vidět výrazný pokles hodnot koncentrace rtuti v závislosti na vzdálenosti od železniční trati. Čím jsme blíže k železničnímu tělesu, tím větší byla naměřená koncentrace. Naopak čím se pohybujeme dále od železnice, tím menší byla hodnota koncentrace. Hodnoty nejvyšší a nejnižší koncentrace byly stejné jako na předchozím obrázku.

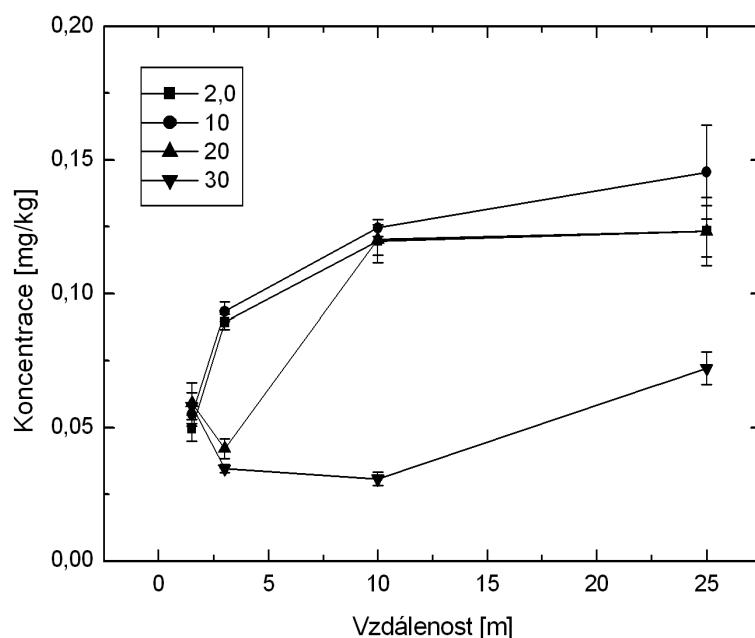
4.1.2 Výsledky stanovení rtuti z lokality s betonovými pražci



Obrázek 5.: Závislost koncentrace Hg na hloubce. Lokalita s betonovými pražci.

Na uvedeném obrázku je vyobrazena situace v lokalitě s betonovými pražci. Můžeme zde pozorovat klesající koncentraci, čím jsme hlouběji v dané odběrové vzdálenosti. Nejvyšší naměřená koncentrace Hg v této lokalitě byla 0,1454 mg/kg ve vzdálenosti 25m v hloubce 10cm. Nejnižší koncentrace byla 0,0307 mg/kg ve vzdálenosti 10m v hloubce 30cm.

Na obrázku si také může povšimnout, že křivka z odběrové vzdálenosti 25m vyobrazuje nejvyšší koncentrace a křivka z odběrové vzdálenosti 1,5m znázorňuje nejnižší koncentrace. Jednotlivé křivky odběrových vzdálenosti jsou tak v opačném trendu, než u lokality s dřevěnými pražci. Tato skutečnost se projeví hned v následujícím obrázku.



Obrázek 6.: Závislost koncentrace Hg na vzdálenosti. Lokalita s betonovými pražci.

Z obrázku je patrný nárůst koncentrace rtuti v závislosti na vzdálenosti místa odběru vzorku od železniční trati. U této lokality jsou výsledky v opačném trendu ve srovnání s lokalitou s dřevěnými pražci (obrázek 4.). Nejvyšší koncentrace rtuti byla zjištěna ve vzdálenosti 25m od železničního tělesa. U lokality s dřevěnými pražci byla nejvyšší koncentrace ve vzdálenosti 1,5m od železničního tělesa.

Nejnižší koncentrace byla u vzorku, který se v obou lokalitách nacházel ve vzdálenosti 10m a hloubce 30cm. Tento vzorek obsahoval velké množství jílu.

4.1.3 Porovnání výsledků stanovení rtuti pro obě lokality

Tabulka 3.: Srovnání koncentrací Hg u obou lokalit (hodnoty koncentrací jsou v mg/kg)

	Dřevěné pražce	Betonové pražce
vzd. 1,5m; hl. 2cm	0,1693	0,0497
vzd. 1,5m; hl. 10cm	0,1812	0,0550
vzd. 1,5m; hl. 20cm	0,1053	0,0591
vzd. 1,5m; hl. 30cm	0,0498	0,0580
vzd. 3m; hl. 2cm	0,1125	0,0894
vzd. 3m; hl. 10cm	0,0805	0,0933
vzd. 3m; hl. 20cm	0,0392	0,0421
vzd. 3m; hl. 30cm	0,0304	0,0346
vzd. 10m; hl. 2cm	0,0562	0,1196
vzd. 10m; hl. 10cm	0,0556	0,1245
vzd. 10m; hl. 20cm	0,0288	0,1201
vzd. 10m; hl. 30cm	0,0169	0,0307
vzd. 25m; hl. 2cm	0,0483	0,1233
vzd. 25m; hl. 10cm	0,0546	0,1454
vzd. 25m; hl. 20cm	0,0532	0,1232
vzd. 25m; hl. 30cm	0,0444	0,0721

vzd. – vzdálenost, hl. – hloubka

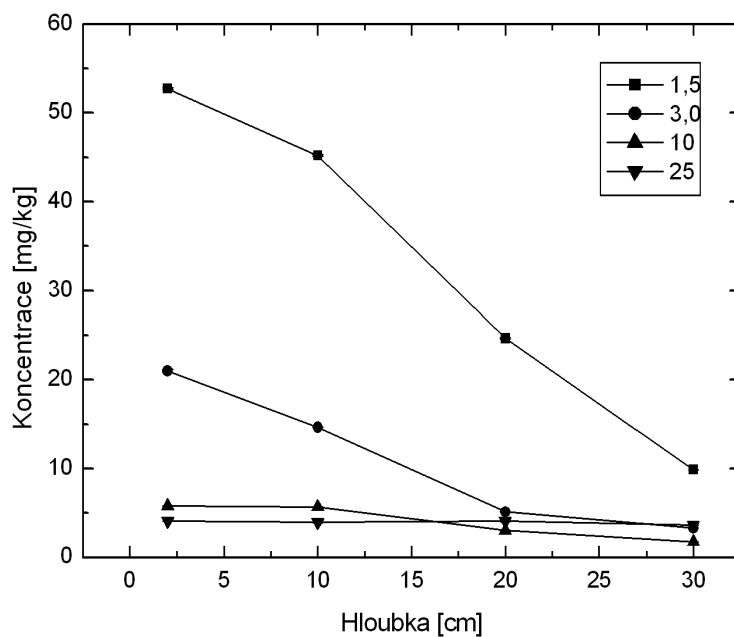
V tabulce jsou uvedené hodnoty koncentrací z obou odběrových lokalit. U první odběrové vzdálenosti v lokalitě s dřevěnými pražci vidíme pokles hodnot s rostoucí hloubkou odběru vzorku. V lokalitě s betonovými pražci pokles hodnot s rostoucí hloubkou odběru vzorku vidět není. Když porovnáme hodnoty obou lokalit v první odběrové vzdálenosti, tak je vidět, že v lokalitě s betonovými pražci byly naměřeny nižší koncentrace Hg. Tyto nižší koncentrace jsou způsobeny rozdílnými železničními pražci a změnou půdní zrnitosti. V lokalitě s dřevěnými pražci byly půdní částice typu hlína a u druhé lokality typu písek. V lokalitě s betonovými pražci tak nemohlo docházet k výraznému usazování rtuti.

V druhé odběrové vzdálenosti se hodnoty koncentrací u obou lokalit výrazně nelišily. Patrně se zde již neprojevil vliv rozdílných železničních pražců.

Ve třetí a čtvrté odběrové vzdálenosti je vidět nárůst hodnot u lokality s betonovými pražci oproti lokalitě s dřevěnými pražci. Za tento nárůst může být zodpovědná zemědělská činnost na této louce. Při každém odběru v této lokalitě byly pozorovány stopy po technice, která je potřebná pro pokosení této louky.

4.2 Výsledky stanovení vzorků půd pro měď

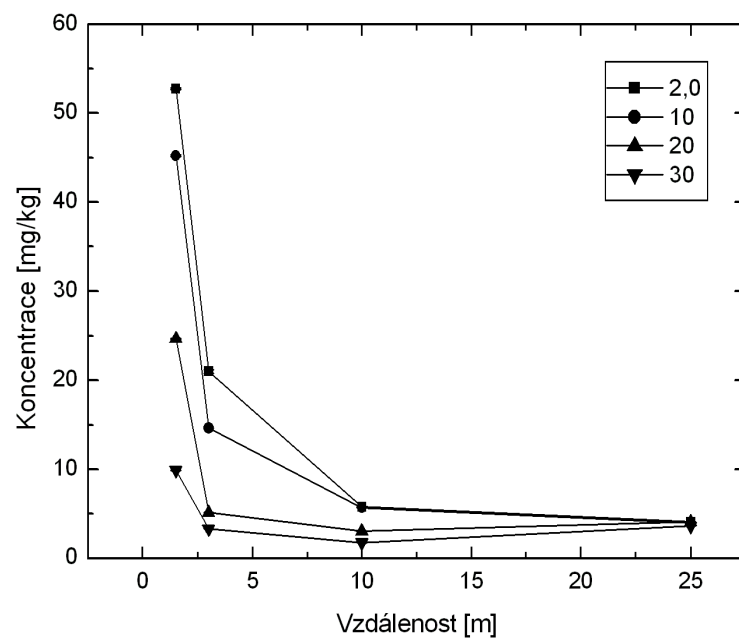
4.2.1 Výsledky stanovení mědi z lokality s dřevěnými pražci



Obrázek 7.: Závislost koncentrace Cu na hloubce. Lokalita s dřevěnými pražci.

Obrázek č. 7 zobrazuje závislost koncentrace mědi na hloubce odběru vzorku. Čím se pohybujeme hlouběji, tím nižší koncentraci pozorujeme. Dále je zde vidět výrazný pokles koncentrace mezi první a druhou odběrovou vzdáleností.

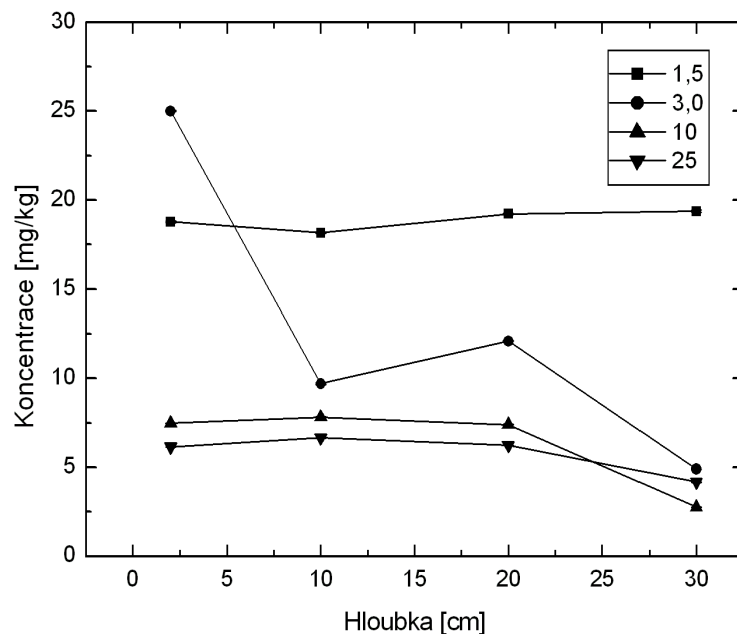
Nejvyšší naměřená koncentrace byla zjištěna u vzorku odebraného ve vzdálenosti 1,5m od železničního tělesa v hloubce 2cm. Koncentrace zde činila 52,7267 mg/kg. Nejnižší koncentrace byla 1,7450 mg/kg ve vzdálenosti 10m v hloubce 30cm.



Obrázek 8.: Závislost koncentrace Cu na vzdálenosti. Lokalita s dřevěnými pražci.

Tento obrázek je podobný obrázku č. 4. Je zde také vidět pokles koncentrace v závislosti na vzdálenosti od železničního tělesa. V případě mědi je tento trend ještě více patrný ve srovnání se rtuť. Vyobrazený graf také ukazuje, že rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší naměřenou koncentrací Cu je vyšší než 50 mg/kg.

4.2.2 Výsledky stanovení mědi z lokality s betonovými pražci

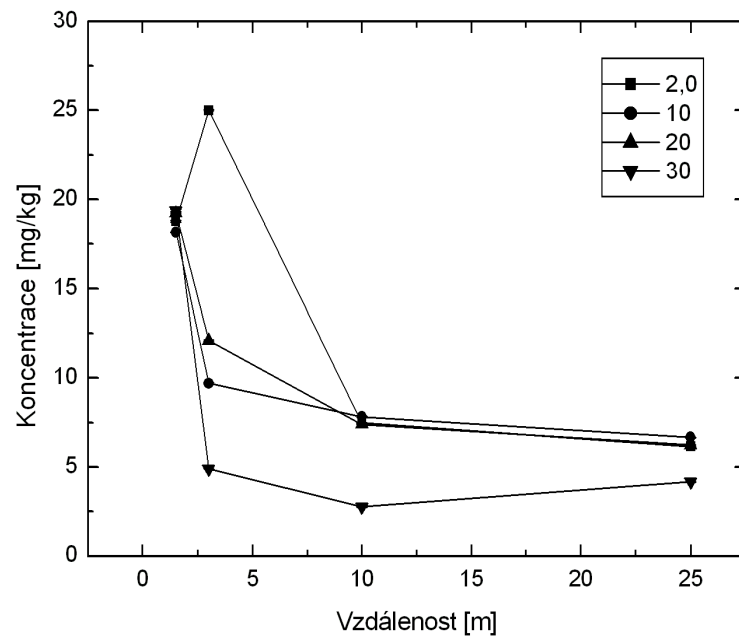


Obrázek 9.: Závislost koncentrace Cu na hloubce. Lokalita s betonovými pražci.

Obrázek č. 9 znázorňuje výsledky získané pro vzorky odebrané v lokalitě s betonovými pražci. U první odběrové vzdálenosti je z obrázku vidět křivka, která udává naměřené hodnoty koncentrací Cu v závislosti na hloubce odběru vzorku. Hodnoty koncentrací se pohybují okolo 20 mg/kg. Takový tvar křivky je způsoben půdní zrnitostí. V této odběrové vzdálenosti se nacházely půdní částice typu písek, které nezaručí pokles hodnot v závislosti na hloubce odběru vzorku. Půdní částice tohoto typu byly ve všech odběrových hloubkách stejné, a proto se výsledné koncentrace výrazně nemění v závislosti na hloubce odběru vzorku.

V dalších odběrových vzdálenostech je vidět pokles koncentrací v závislosti na zvyšující se hloubce. Výjimku tvoří například hodnoty:

- 12,0918 mg/kg (vzdálenost 3m; hloubka 20cm)
- 4,1671 mg/kg (vzdálenost 25m; hloubka 30cm)



Obrázek 10.: Závislost koncentrace Cu na vzdálenosti. Lokalita s betonovými pražci.

Obrázek č. 10 se nápadně podobá obrázkům č. 4 a 8. Vidíme zde výrazný pokles koncentrace Cu v závislosti na vzdálenosti místa odběru vzorku od železničního tělesa.

Zvýšené jsou zde dvě hodnoty koncentrací. Jsou to hodnoty:

- 24, 9979 mg/kg (vzdálenost 3m; hloubka 2cm)
- 12,0918 mg/kg (vzdálenost 3m; hloubka 20cm)

4.2.3 Porovnání výsledků stanovení mědi pro obě lokality

Tabulka 4.: Srovnání koncentrací Cu u obou lokalit (hodnoty koncentrací jsou v mg/kg)

	Dřevěné pražce	Betonové pražce
vzd. 1,5m; hl. 2cm	52,7267	18,7681
vzd. 1,5m; hl. 10cm	45,1874	18,1469
vzd. 1,5m; hl. 20cm	24,6675	19,2177
vzd. 1,5m; hl. 30cm	9,8727	19,3686
vzd. 3m; hl. 2cm	21,0040	24,9979
vzd. 3m; hl. 10cm	14,6428	9,6956
vzd. 3m; hl. 20cm	5,1406	12,0918
vzd. 3m; hl. 30cm	3,3019	4,8962
vzd. 10m; hl. 2cm	5,7795	7,4794
vzd. 10m; hl. 10cm	5,6714	7,8128
vzd. 10m; hl. 20cm	3,0241	7,4055
vzd. 10m; hl. 30cm	1,7450	2,7618
vzd. 25m; hl. 2cm	4,0829	6,1483
vzd. 25m; hl. 10cm	3,9371	6,6632
vzd. 25m; hl. 20cm	4,0618	6,2403
vzd. 25m; hl. 30cm	3,6172	4,1671

vzd. – vzdálenost, hl. – hloubka

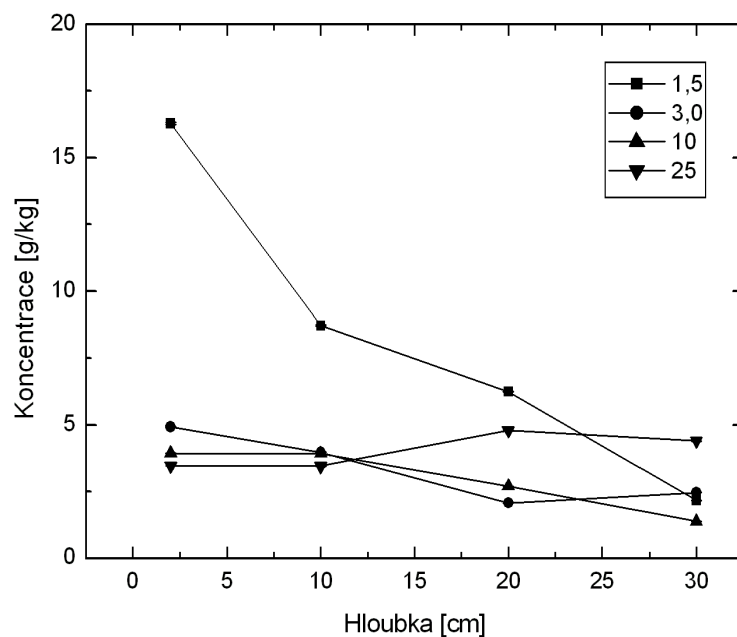
V první odběrové vzdálenosti jsou patrně výrazně nižší koncentrace Cu u vzorků odebraných v lokalitě s betonovými pražci. Tento fakt zřejmě bude způsoben impregnací dřevěných pražců. V dřívějších letech se pražce impregnovaly směsí, která obsahovala sloučeniny mědi.

Ve druhé odběrové vzdálenosti se koncentrace pohybují v podobných intervalech. Výjimku tvoří hloubka 20cm. U lokality s dřevěnými pražci je koncentrace o polovinu nižší než u lokality s betonovými pražci.

Ve třetí a čtvrté odběrové vzdálenosti pozorujeme mírný nárůst koncentrace ve prospěch lokality s betonovými pražci. Tato skutečnost může být opět spojena se zemědělskou činností na této louce.

4.3 Výsledky stanovení vzorků půd pro železo

4.3.1 Výsledky stanovení železa z lokality s dřevěnými pražci

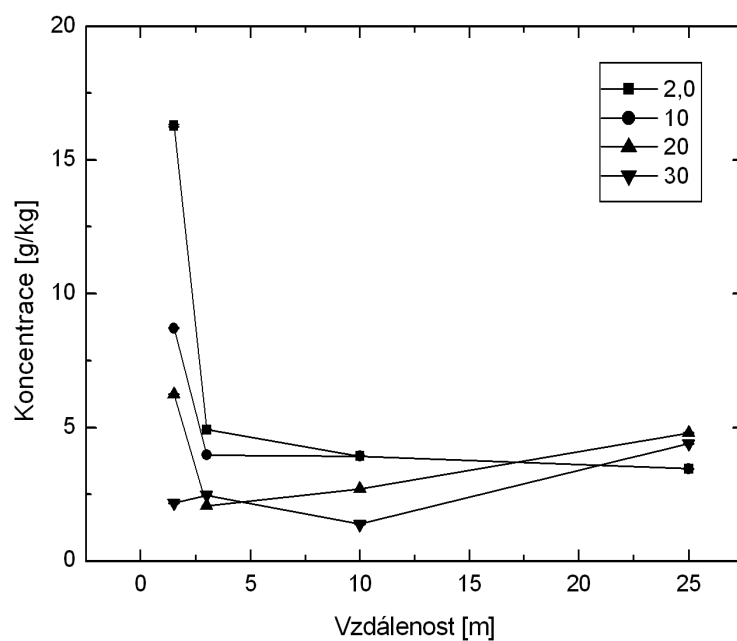


Obrázek 11.: Závislost koncentrace Fe na hloubce. Lokalita s dřevěnými pražci.

Na obrázku č. 11 je patrný trend klesající koncentrace Fe u vzorků odebraných ve vzdálenosti 1,5m od železničního tělesa. U ostatních odběrových vzdáleností není tento trend tak výrazný, ale odběrové vzdálenosti 3m a 10m od železnice vykazují sestupný trend koncentrací.

Výjimku tvoří poslední odběrová vzdálenost. Zde se první dvě hodnoty téměř shodují. U dalších dvou hodnot vidíme nárůst.

Nejvyšší naměřená koncentrace Fe byla 16,2818 g/kg (vzdálenost 1,5m; hloubka 2cm). Nejnižší naměřená hodnota (1,3770 g/kg) byla získána pro vzorek odebraný ve vzdálenosti 10m od železniční trati v hloubce 30cm.

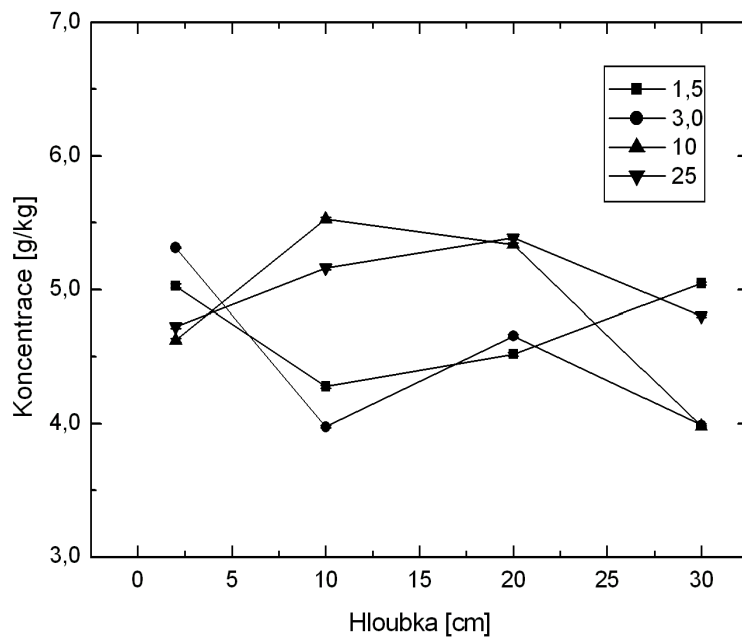


Obrázek 12.: Závislost koncentrace Fe na vzdálenosti. Lokalita s dřevěnými pražci.

Z tohoto grafu je patrný pokles koncentrace Fe v závislosti na vzdálenosti místa odběru vzorku od železniční trati. Nejvyšší koncentrace byla zjištěna pro vzorek odebraný z hloubky 2cm ve vzdálenosti 1,5m od železnice. Poté hodnoty klesají tím více, čím se pohybujeme ve větších hloubkách a vzdálenostech. Výjimku tvoří tyto hodnoty:

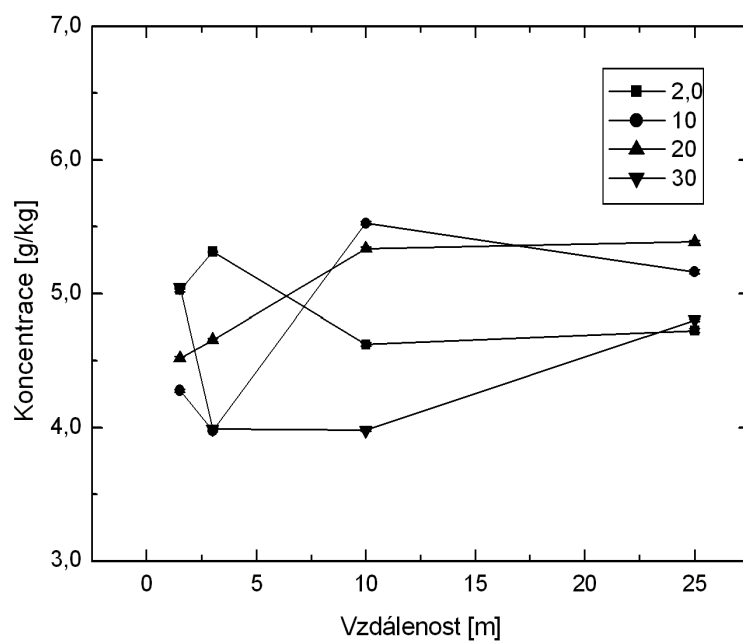
- 2,0716 g/kg (vzdálenost 3m; hloubka 20cm)
- 4,7965 g/kg (vzdálenost 25m; hloubka 20cm)
- 2,1707 g/kg (vzdálenost 1,5m; hloubka 30cm)
- 4,3942 g/kg (vzdálenost 25m; hloubka 30cm)

4.3.2 Výsledky stanovení železa z lokality s betonovými pražci



Obrázek 13.: Závislost koncentrace Fe na hloubce. Lokalita s betonovými pražci.

Na tomto obrázku nelze s jistotou prokázat závislosti jako v předchozích obrázcích. Hodnoty zde klesají i rostou v rámci odběrových hloubek i vzdáleností. Nejvyšší koncentrace Fe zde byla 5,5251 g/kg pro vzorek odebraný ve vzdálenosti 25m od železniční trati v hloubce 10cm. Naopak nejnižší hodnota byla 3,9745 g/kg pro vzorek odebraný ve vzdálenosti 3m v hloubce 30cm.



Obrázek 14.: Závislost koncentrace Fe na vzdálenosti. Lokalita s betonovými pražci.

U této grafické závislosti nastává podobný problém jako u obrázku č. 13. Pro naměřené koncentrace Fe nelze jednoznačně vyvodit jejich závislost na vzdálenosti místa odběru vzorku od železniční trati. Hodnoty znovu rostou i klesají v jednotlivých hloubkách i vzdálenostech.

4.3.3 Porovnání výsledků stanovení železa pro obě lokality

Tabulka 5.: Srovnání koncentrací u obou lokalit (hodnoty koncentrací jsou v g/kg)

	Dřevěné pražce	Betonové pražce
vzd. 1,5m; hl. 2cm	16,2818	5,0264
vzd. 1,5m; hl. 10cm	8,7170	4,2776
vzd. 1,5m; hl. 20cm	6,2421	4,5179
vzd. 1,5m; hl. 30cm	2,1707	5,0460
vzd. 3m; hl. 2cm	4,9240	5,3124
vzd. 3m; hl. 10cm	3,9774	3,9745
vzd. 3m; hl. 20cm	2,0716	4,6544
vzd. 3m; hl. 30cm	2,4643	3,9877
vzd. 10m; hl. 2cm	3,9272	4,6213
vzd. 10m; hl. 10cm	3,9267	5,5251
vzd. 10m; hl. 20cm	2,7016	5,3349
vzd. 10m; hl. 30cm	1,3770	3,9783
vzd. 25m; hl. 2cm	3,4543	4,7255
vzd. 25m; hl. 10cm	3,4503	5,1622
vzd. 25m; hl. 20cm	4,7965	5,3849
vzd. 25m; hl. 30cm	4,3943	4,8021

vzd. – vzdálenost, hl. - hloubka

V první odběrové vzdálenosti se znovu opakuje trend poklesu hodnot koncentrací. Lokalita s betonovými pražci má hodnoty koncentrací nižší.

U lokality s dřevěnými pražci se dá vyzorovat klesání hodnot v jednotlivých hloubkách. U lokality s betonovými pražci se tato skutečnost vyzorovat nedá a hodnoty koncentrací se pohybují okolo podobných hodnot. Tento fakt může být způsoben zemědělskou činností nebo typem půdních částic typu písek a hlinitý písek.

Poznámka k obrázkům a tabulkám v této kapitole

Měření probíhalo celkem třikrát. Výsledné hodnoty jsou průměrem těchto tří měření. Chybové úsečky jsou v obrázcích zanesené, ale v případě mědi a železa jsou tyto úsečky natolik malé, že je překrývají zvolené formáty bodů.

Porovnání naměřených koncentrací s hodnotami publikovanými ostatními autory.

Porovnání se bude týkat hodnot koncentrací mědi. V tabulce 1. jsou uvedené hodnoty, které byly naměřeny v rozmezí 2 – 150m od železničního náspu. V případě naší práce se pohybujeme v rozmezí 1,5 – 25m od železničního náspu.

Tabulka 6.: Porovnání s jinými lokalitami (hodnoty v mg/kg)

	Cu
Longxi-Haizhou železnice, Čína	35,48
Chengdu-Kunming železnice, Čína	59,20
Chengdu-Chongqing železnice, Čína	16,30
Ława Główna křižovatka, Polsko (nástupiště)	24,00
Qinghai – Tibet železnice	14,96
Řípec – dřevěné pražce	13,03
Řípec – betonové pražce	10,99

(Zhang H., Zhang Y., Wang Z., Ding M., 2013)

Hodnoty uvedené v této tabulce jsou průměrem všech hodnot koncentrací, které byly v jednotlivých lokalitách naměřeny.

Námi zjištěné koncentrace rtuti, můžeme srovnat s výsledky polských autorů (viz rešeršní část). Nejvyšší koncentrace naměřená v rámci tohoto výzkumu byla zjištěna pro vzorky odebrané v prostoru frekventované koleje. V našem případě bylo nejvíce rtuti naměřeno rovněž ve vzorcích odebraných u frekventované koleje.

Hodnoty koncentrace železa v polském výzkumu byly nejvyšší na frekventované koleji. V mém případě byla nejvyšší koncentrace také u frekventované koleje.

5. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením a následným porovnáním koncentrací mědi, rtuti a železa ve vzorcích půd odebraných ze dvou lokalit. První lokalita se nacházela u železniční tratě s dřevěnými pražci. Druhá lokalita byla u železnice s betonovými pražci.

Celkem bylo zpracováno a proměřeno 32 vzorků (v rámci každého ze tří odběrů vzorků; každý vzorek byl třikrát analyzován). Pro měření za využití přístroje AMA – 254 byl používán tuhý vzorek o známé navážce. Jediná úprava pro tento přístroj spočívala ve vysušení a v homogenizaci. Pro AAS Thermo Scientific iCE 3500 byl připraven výluh z odebraných vzorků půd. Vzorky byly vyluhovány ve 2M HNO₃.

Nejvyšší koncentrace stanovovaných prvků se nacházely v těsné blízkosti od železničního tělesa. V porovnání obou odběrových míst byla v těsné blízkosti od železnice více znečištěná lokalita s dřevěnými pražci (rtuť – 0,1812 mg/kg půdy; železo – 16,2818 g/kg půdy; měď – 52,7267 mg/kg půdy), lokalita s betonovými pražci tak vysokého stupně kontaminace nedosahovala (rtuť – 0,0169 mg/kg půdy; železo – 1,3770 g/kg půdy; měď – 1,7540 mg/kg půdy). V dalších odběrových vzdálenostech se dala pozorovat stejná závislost, ale rozdíly nebyly tolik patrné jako v první odběrové vzdálenosti.

Všechny výsledky byly zjištěny za pomoci přístrojů AMA – 254 a AAS Thermo Scientific iCE 3500. Validace měření byla provedena pomocí certifikovaných referenčních materiálů.

Tato práce přinesla zjištění, že dřevěné pražce jsou poměrně vyšším zdrojem kontaminace pro životní prostředí, než pražce betonové. Dřevěné pražce jsou zdrojem kontaminace kvůli impregnačním směsím. Tyto směsi významně zvyšují riziko znečištění půd okolo železnice.

Paralelně s naší prací probíhala práce studenta Tomáše Volavky, která byla zaměřena na obsah vybraných kovů v půdě v důsledku kontaminace silniční dopravou. Tato práce byla zaměřena na Fe, Cu a Na. Nejvyšší hodnota koncentrace pro železo byla 15,4885 g/kg a nejnižší hodnota byla 1,7449 g/kg. Pro měď byla nejvyšší koncentrace 31,4077 mg/kg a nejnižší 3,7431 mg/kg.

Z hodnot koncentrací zjištěných v práci Tomáše Volavky je vidět, že koncentrace naměřené u železnice jsou vyšší než okolo silnic. Důležitým poznatkem ale je, že nejvyšší hodnoty koncentrace v naší práci jsou z lokality s dřevěnými pražci. Lokalita s betonovými pražci závažným zdrojem kontaminace není.

S ohledem na životní prostředí by bylo vhodné postupně vyměnit všechny dřevěné pražce za pražce betonové a zamezit tak kontaminaci půd okolo železnic. Železnice by se tak stala ekologičtější a její vliv na životní prostředí by byl minimální.

6. SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

Knihy a publikace:

Drbal K., Křížek M., (1999): Analytická chemie. Vydání první. Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, České Budějovice, s. 186.

Greenwood N.N., Earnshaw A., (1993): Chemie prvků II. Vydání první. Informatorium, Praha, s. 1635.

Heslop R. B., Jones K. (1982): Anorganická chemie. Průvodce pro pokročilé studium. Vydání první. Nakladatelství technické literatury, Praha, s. 836.

Holzbecher Z., Churáček J., a kol. (1987): Analytická chemie. Vydání první. Nakladatelství technické literatury, Praha, s. 664.

Kafka Z., Punčochářová J., (2002): Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96, 611 – 617.

Kozák J., a kol., (2009): Atlas půd České republiky. Druhé upravené vydání. ČZU Praha, s. 150.

Krofta J., a kol., (2001): Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II. Šesté vydání. VŠCHT Praha, s. 165.

Malát M., (1973): Absorpční anorganická fotometrie. Vydání první. Academia, Praha, s. 896.

Muck A., (2006): Základy strukturní anorganické chemie. Vydání první. Academia, Praha, s. 508.

Němeček J., a kol., (2000): Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. Vydání první. ČZU Praha spolu s VÚMOP Praha, s. 78.

Pavelka V., Schütz A., (1974): Anorganická chemie pro pedagogické fakulty. Vydání první. SPN, Praha, s. 284.

Reinprecht L., (2010). Fungicides for Wood Protection - World Viewpoint and Evaluation/Testing in Slovakia, Fungicides, Odile Carisse (Ed.), ISBN: 978-953-307-266-1.

Šzáková J., Miholová D., Tlustoš P., Šestáková I., Frková Z., (2010): Effect of soil properties and sample preparation on extractable and soluble Pb and Cd fractions in soils. *Agricultural Sciences* 1, 119 – 130.

Šarapatka B., Dlapa P., Bedrna Z., (2002): Kvalita a degradace půdy. Vydání první. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, s. 246.

Šarapatka B., (2014): Pedologie a ochrana půdy. Vydání první. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, s. 232.

Ševčík J. G. K., (1999): Metodologie měření v analytické chemii. Vydání první. Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, Praha, s. 144.

Šimek M., (2003): Základy nauky o půdě – 3. Biologické procesy a cykly prvků. Vydání první. Jihočeská univerzita, Biologická fakulta, České Budějovice, s. 151.

Šimek M., (2004): Základy nauky o půdě – 4. Degradace půdy. Vydání první. Jihočeská univerzita, Biologická fakulta, České Budějovice, s. 225.

Welz B., Sperling M., (1999): Atomic Absorption Spectrometry. First edition. Wiley, Weinheim.

Wiłkomirski B., Sudník – Wójcikowska B., Galera H., Wierzbicka M., Malawska M., (2011): Railway transportation as a serious source of organic and inorganic pollution. *Water, Air, and Soil Pollution* 218, 333 – 345.

Zhang H., Zhang Y., Wang Z., Ding M., (2013): Heavy metal enrichment in the soil along the Dehli – Ulan section of the Qinghai – Tibet railway in China. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 5435 – 5447.

Zhang H., Wang Z., Zhang Y., Hu Z., (2012): The effects of the Qinghai – Tibet railway on heavy metals enrichment in soils. Science of the Total Environment 439, 240 – 248.

Internetové zdroje:

<http://www.mapy.cz/zakladni?vlastni-body&x=14.7469139&y=49.2054859&z=14&ut=Nov%C3%BD%20bod&uc=9hyW0xTxCF&ud=49%C2%B012'28.430%22N%2C%2014%C2%B045'5.267%22E>, staženo dne 13.4.2015.

<http://www.mapy.cz/zakladni?vlastni-body&x=14.7469139&y=49.2054859&z=14&ut=Nov%C3%BD%20bod&uc=9hxV0xTwoG&ud=49%C2%B012'25.805%22N%2C%2014%C2%B044'45.182%22E>, staženo dne 13.4.2015.

<http://www.mapy.cz/letecka?vlastni-body&x=14.7469139&y=49.2054859&z=14&ut=Nov%C3%BD%20bod&uc=9hy80xTx2l&ud=49%C2%B012'28.833%22N%2C%2014%C2%B045'4.340%22E>, staženo dne 13.4.2015.

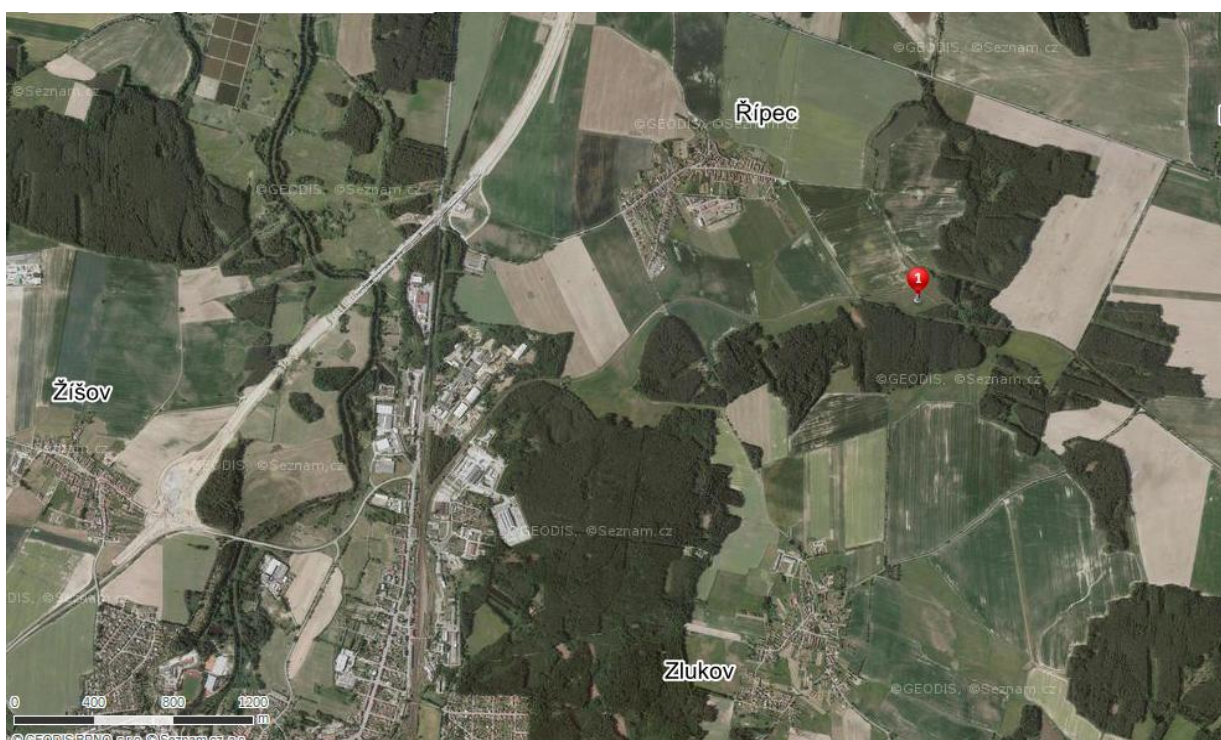
<http://www.mapy.cz/letecka?vlastni-body&x=14.7469139&y=49.2054859&z=14&ut=Nov%C3%BD%20bod&uc=9hx40xTwtS&ud=49%C2%B012'26.613%22N%2C%2014%C2%B044'40.238%22E>, staženo dne 13.4.2015.

Další zdroje:

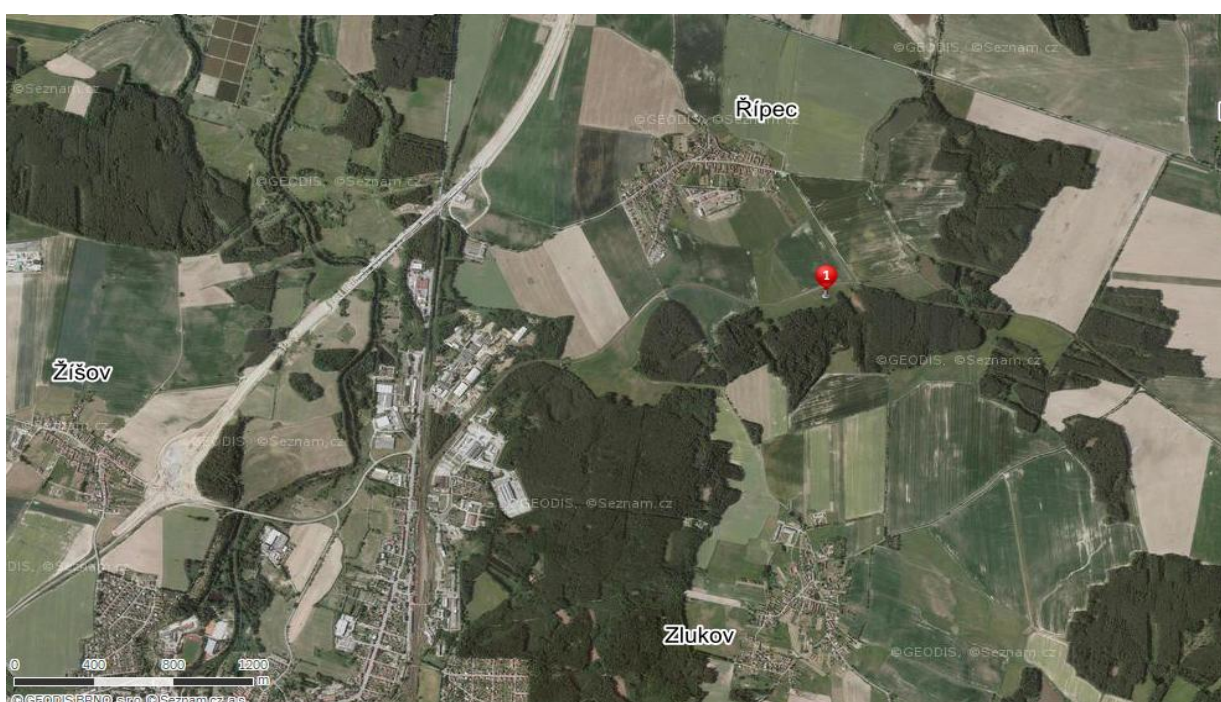
Návod k obsluze AMA – 254 (2005). Altec s.r.o., Praha, s. 131.

7. PŘÍLOHY

Letecký snímek lokality s dřevěnými pražci (www.mapy.cz)



Letecký snímek lokality s betonovými pražci (www.mapy.cz)



Snímek půdní sondy pro odběr tuhých vzorků (autor snímku Tomáš Volavka)

