



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

INDEXY ZNEČIŠTĚNÍ PRO HODNOCENÍ PŮD

ASSESSMENT OF SOILS USING POLLUTION INDICES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Satola

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová,
Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1469/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student: Bc. Ondřej Satola
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

Název diplomové práce:

Indexy znečištění pro hodnocení půd

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše zaměřená na použití indexů znečištění.
2. Odběr vzorků půd.
3. Stanovení obsahů kovů ve vzorcích půd.
4. Výpočet indexů znečištění.
5. Interpretace výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Ondřej Satola
student(ka)

Mgr. Helena Doležalová
Weissmannová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

SATOLA, O. *Indexy znečištění pro hodnocení půd*. Brno, 2020. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a ke komerčním účelům může být využita jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D. za pomoc, odborné vedení a cenné připomínky při vypracování této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval své rodině za cenné rady a velkou podporu při psaní mé práce. Děkuji také mým přátelům, kteří učinili mé studijní dny mnohem příjemnější.

ABSTRAKT

Předmětem této diplomové práce je analýza vybraných těžkých kovů v půdách, jež jsou vystaveny dlouhodobému působení kontaminantů z hutního průmyslu v lokalitách Třinec a Ostrava. K posouzení kontaminace byly vybrány indexy pro hodnocení půd, které se zaměřují především na míru obohacení půd vybranými těžkými kovy a z toho plynoucí jak ekologická, tak možná zdravotní rizika pro lidský organismus. V rámci každé lokality bylo realizováno 26 odběrů, přičemž jednotlivá odběrová místa byla vybrána tak, aby co nejkompexněji mapovala znečištění v okolí vybraných hutních závodů. Analýza vzorků byla provedena za pomoci technik F-AAS a AMA 254 a stanovovanými kovy byly rtuť, olovo, měď, chrom, nikl, mangan a zinek.

ABSTRACT

Subject of this diploma thesis is analysis of selected heavy metals in soils which are exposed to long-time cause of contaminants from metallurgical industry in localities Třinec and Ostrava. For assessment of the contamination, indexes for evaluation of soils were chosen. Those indexes are focusing mainly on rate of enrichment of the soils by selected heavy metals and resulting ecological and possibly health risk for human organism. Within every location, 26 samples were extracted, while every sample extract location, were selected to map the level of pollution around metallurgical plants in the most complex way. The analysis of the samples was done by techniques F-AAS and AMA 254 and established metals were mercury, lead, copper, chrome, nickel, manganese and zinc.

KLÍČOVÁ SLOVA

Třinec, Ostrava, těžké kovy, kontaminace půdy, indexy pro hodnocení půd, F-AAS, AMA 254, Hg, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn

KEYWORDS

Třinec, Ostrava, heavy metals, soils contamination, indexes for evaluation of soils, F-AAS, AMA 254, Hg, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn

OBSAH

1 ÚVOD	6
2 TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 Znečištění půd těžkými kovy	7
2.2 Indexy pro hodnocení půd	8
2.2.1 Geoakumulační index	8
2.2.2 Faktor obohacení	9
2.2.3 Index znečištění, Index prahového znečištění, Index celkového zatížení znečištěním a Index znečištění Nemerow	9
2.2.4 Potenciální ekologické riziko	11
2.2.5 Index pravděpodobnosti toxicity	11
2.2.6 Kontaminační bezpečnostní index	12
2.3 Posuzování zdravotních rizik	13
2.4 Indexy posouzení zdravotních rizik	15
2.4.1 Hodnocení expozice	15
2.4.2 Posouzení nekarcinogenních rizik	15
2.4.3 Posouzení karcinogenních rizik	16
2.5 Zdravotní rizika analyzovaných těžkých kovů	17
2.5.1 Kadmium	17
2.5.2 Olovo	18
2.5.3 Rtuť	19
2.5.4 Mangan	20
2.5.5 Zinek	20
2.5.6 Nikl	21
2.5.7 Chrom	21
2.5.8 Měď	22
2.6 Analyzované lokality	22
2.6.1 Ostrava	22
2.6.2 Třinec	24
2.7 Zpracování dat	25
2.7.1 Metoda kalibrační závislosti	25
2.7.2 Směrodatná odchylka, mez detekce a mez stavitelnosti	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1 Odběr vzorku	28
3.2 Úprava vzorku	28

3.3 Stanovení sušiny	28
3.4 Stanovení pH	29
3.5 Stanovení mobility těžkých kovů sekvenční extrakcí BCR	29
3.6 Stanovení kationtové výměnné kapacity (KVK)	30
3.7 Stanovení rtuti	31
3.8 Stanovení vybraných kovů	32
3.9 Použité chemikálie	36
3.10 Použité pomůcky a zařízení	36
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
4.1 Geoakumulační index	37
4.2 Faktor obohacení	38
4.3 Index znečištění	39
4.4 Index prahového znečištění	40
4.5 Index celkového zatížení znečištěním	40
4.6 Index znečištění Nemerow	41
4.7 Ekologické riziko	41
4.8 Pravděpodobnost toxicity	42
4.9 Kontaminační bezpečnostní index	42
4.10 Kvocient nebezpečí a Index nebezpečí (dospělý)	43
4.11 Kvocient nebezpečí a Index nebezpečí (dítě)	43
4.12 Karcinogenní rizika a celkové karcinogenní riziko (dospělý)	44
4.13 Karcinogenní rizika a celkové karcinogenní riziko (dítě)	44
4.14 BCR	45
5 ZÁVĚR	46
6 CITACE	49
7 SEZNAM PŘÍLOH A PŘÍLOHY	53

1 ÚVOD

Znečišťování životního prostředí je jev velmi úzce související s průmyslovou výrobou. Nutnost lidské populace získávat materiál a energie k uspokojení svých potřeb bývá často doprovázena tvorbou odpadních látek, které mohou při uvolnění do životního prostředí disponovat mnohými negativními účinky. Ačkoliv je žádoucí tyto nebezpečné emise v nejvyšší možné míře eliminovat, nebývá tento postoj jednotlivými soukromými subjekty vždy zcela naplňován a dochází tak k rozšiřování kontaminantů v okolí mnoha průmyslových závodů.

K nejzávažnějším formám znečištění řadíme kontaminaci vody, vzduchu, půdy a potravin, ke které dochází působením jak organických tak anorganických polutantů. Druhou zmíněnou skupinou, tedy anorganickými polutanty, se bude zabývat tato diplomová práce, konkrétně pak tématem těžkých kovů v půdách.

Předmětem zájmu experimentální části této diplomové práce je především analýza oblastí, jež jsou dlouhodobě vystaveny účinkům hutního průmyslu. Na základě tohoto kritéria byly pro posouzení vybrány areály společností Liberty Ostrava a Třinecké železářny. I přes stále se zpřísňující omezení produkce emisí je půda v těchto lokalitách vystavena vysoké míře historického znečištění, které díky nízké biologické degradaci těžkých kovů způsobuje stále narůstající riziko pro obydlené oblasti a lokální zemědělskou produkci.

Účinky jednotlivých těžkých kovů na lidský organismus jsou velmi individuální a závisí zejména na jejich podobnostech s dalšími, přirozeně se vyskytujícími kovy v organismu a s jejich následným začleněním do nejrůznějších metabolických procesů. Mezi jejich nejzávažnější projevy patří postižení centrálního nervového systému, jater, ledvin či kosterního aparátu.

K hodnocení kontaminace vybraných půd bylo v rámci této diplomové práce přistupováno jak z hlediska posouzení míry antropogenního znečištění, tak z perspektivy možného ekologického rizika a rizik spojených s potenciálním karcinogenním účinkem.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Znečištění půd těžkými kovy

Cílem této diplomové práce je analyzovat výskyt těžkých kovů v půdách příměstských a městských oblastí, v souvislosti s lokální hutnickou činností, za použití indexů znečištění pro hodnocení půd.

Mezi hlavní zdroje kontaminace městských půd těžkými kovy patří činnost průmyslových společností, spalování fosilních paliv, emise vozidel automobilové dopravy a likvidace komunálního odpadu. K těmto lokálním zdrojům znečištění přispívají také zdroje vzdálené, a to prostřednictvím atmosférického transportu a následné depozice příslušných polutantů.

Nebezpečí spojené s přítomností těžkých kovů v půdách tkví převážně v jejich vysoké míře toxicity, v absenci jejich biologicky odbouratelných vlastností a v jejich vysokém akumulacním potenciálu. V důsledku této akumulace postupně dochází ke zhoršení funkcí půdního ekosystému, ke vzniku mnohých zdravotních rizik a k tvorbě doprovodných environmentálních problémů.

S ohledem na vysokou míru zalidnění městských oblastí je rizikům negativního působení těžkých kovů vystaveno značné množství obyvatel. Mezi jejich nejrizikovější skupiny řadíme děti a seniory a mezi místa s nejvyšší pravděpodobností kontaminace dětská hřiště a městské parky. Expozice kontaminanty je zpravidla realizována jejich náhodným požitím, inhalací těkavých částic či kožním kontaktem. Kromě těchto tří hlavních přímých expozičních cest jsou významné také expozice související s environmentální kontaminací zemědělských půd, kdy dochází ke konzumaci kontaminovaných plodin případně ke konzumaci živočichů, kteří byli kontaminovaným plodinám vystaveni. [1 - 5]

Obsah těžkých kovů v půdách bývá výrazně ovlivňován interakcemi s jednotlivými půdními složkami, jako je organický materiál nebo jílové částice. Horní vrstva půdy je pak z důvodu vysokého obsahu organických látek schopna velmi dobře vázat těžké kovy, což může mít za následek celkové zhoršení půdních vlastností a nepříznivý vliv na lokální životní prostředí. Těžké kovy jsou navíc schopny setrvávat v městských půdách po dlouhá období, čímž mohou, v případě specifických podmínek, představovat významné riziko vůči lokálním ekologickým zdrojům. Velmi nepříznivým se v důsledku vysoké mobility těžkých kovů jeví také jejich relativně jednoduché začlenění do potravního řetězce, s následnou kumulací těchto kovů v lidském organismu. Faktor mobility těžkých kovů tak hraje důležitou roli v rámci objektivního posuzování rizik kontaminovaných půd a je závislý na půdních procesech jako dýchání, odtok či vyluhování. [4, 6]

Pro posouzení celkového zdravotního dopadu kontaminace těžkými kovy na lidský organismus je žádoucí zohlednit velký počet faktorů, mezi které řadíme zejména způsob využití analyzované půdy, biologickou dostupnost kontaminantů nebo typ zkoumaného povrchu (např. zpevněný, zatravněný, odkrytý). Tyto faktory také umožňují nastavit individuální kritéria k definování scénářů expozice, expoziční frekvence a expoziční cesty. [4-6]

2.2 Indexy pro hodnocení půd

Z důvodu vysoké komplexnosti půdní kontaminace je pro její objektivní hodnocení vhodné použití kombinovaných přístupů. Za tímto účelem byla vyvinuta řada indexů znečištění, přičemž mezi nejčastěji používané patří: Geoakumulační index (I_{geo}), Faktor obohacení (EF), Index znečištění (PI), Index prahového znečištění (IPI_T), Index celkového zatížení znečištěním (PLI), Index znečištění Nemerow ($PINemerow$), Potenciální ekologické riziko (RI) a Kontaminační bezpečnostní index (CSI). Tyto indexy umožňují určit znečištění půd z hlediska obsahu jednotlivých prvků (I_{geo} , EF), celkových půdních vlastností (IPI_T , PLI , $PINemerow$), odhadovaného ekologického rizika (RI) a míry či pravděpodobnosti toxicity (CSI , $MERMQ$). Příslušné výsledky také odhalují, zda je hromadění těžkých kovů v půdách způsobeno přírodními procesy nebo se jedná výhradně o výsledek antropogenní aktivity. U daných indexů znečištění bývají zpravidla zohledňována i místní a referenční biochemická pozadí. [1, 6 - 14]

2.2.1 Geoakumulační index (I_{geo})

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \times B_n} \quad (1)$$

Geoakumulační index je hojně využíván v rámci mnoha evropských studií a umožňuje posoudit kontaminaci životního prostředí s ohledem na rozdíly mezi současnou a preindustriální koncentrací těžkých kovů ve vybraných půdách. Proměnná C_n označuje naměřenou koncentraci daného těžkého kovu v jednotkách mg/kg, B_n označuje hodnotu geochemického pozadí vybraného kovu v analyzované půdě v jednotkách mg/kg a faktor 1,5 plní funkci minimalizace možných nepřesností, které mohou být zapříčiněny fluktuací obsahu těžkých kovů v důsledku přírodních procesů. Vypočtené hodnoty jsou poté dle úrovně znečištění rozděleny do sedmi tříd, které shrnuje následující tabulka.

Tabulka č. 1: Úrovně znečištění I_{geo}

Třída	Hodnota	Míra znečištění
0	$I_{geo} \leq 0$	Prakticky nekontaminované
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	Nekontaminované až středně kontaminované
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	Středně kontaminované
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	Středně až těžce kontaminované
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	Těžce kontaminované
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	Těžce až extrémně kontaminované
6	$I_{geo} > 5$	Extrémně kontaminované

[6 - 9, 12, 14]

2.2.2 Faktor obohacení (EF)

$$EF = \frac{(C_x/C_{ref})_{vzorek}}{(C_x/C_{ref})_{pozadi}} \quad (2)$$

Faktor obohacení popisuje vývoj půdy v dlouhých časových měřících, což umožňuje posoudit míru jejího zhoršení vlivem antropogenního působení. Ve výpočtech jsou zohledněny také referenční hodnoty příslušných koncentrací vybraných prvků v analyzovaných půdách. Hodnota faktoru EF se vždy počítá pro daný kov x . Proměnná C_x označuje současnou koncentraci kovu x ve sledované půdě v jednotkách mg/kg a C_{ref} odpovídá koncentraci referenčního kovu sloužícího pro normalizaci v jednotkách mg/kg. Běžně se jako normalizační kov využívá mangan, díky jeho stabilitě a relativně vysokým koncentracím v porovnání s ostatními kovy. Je však možné využít také kovy Sc, Fe, Ti a Al. U referenčních půd jsou k měření koncentrací kovů využívány mateční půdy, které jsou jen nízkou měrou postiženy antropogenní činností. Hodnota pozadí je v tomto hodnocení chápána jako koncentrace sledované látky ve vzorku, který je vzdálen od možných zdrojů kontaminace natolik, aby jimi nebyl ovlivňován. Výsledky úrovně antropogenního znečištění jsou pak rozděleny do pěti skupin, což popisuje následující tabulka.

Tabulka č. 2: Kategorie obohacení v rámci EF

Hodnota EF	Kategorie obohacení
$EF < 2$	Nepřítomnost minimálního obohacení
$2 \leq EF < 5$	Mírné obohacení
$5 \leq EF < 20$	Významné obohacení
$20 \leq EF < 40$	Velmi vysoké obohacení
$EF \geq 40$	Extrémně vysoké obohacení

[6, 7, 9 - 12]

2.2.3 Index znečištění (PI), Index prahového znečištění (IPI_T), Index celkového zatížení znečištěním (PLI) a Index znečištění Nemerow ($PI_{Nemerow}$)

$$PI = \frac{C_i}{C_b} \quad (3)$$

Index znečištění PI posuzuje míru znečištění půd jednotlivými vybranými těžkými kovy. Hodnota C_i odpovídá koncentraci i -tého prvku v analyzovaných půdách udávaná v jednotkách mg/kg. Proměnná C_b vyjadřuje hodnotu referenční koncentrace pro daný prvek v jednotkách mg/kg.

Pro hodnocení celkového znečištění vzorku těžkými kovy se však používá suma PI jednotlivých kovů (PI_{sum}), integrovaný index prahového znečištění (IPI_T), index celkového zatížení znečištěním (PLI) či integrovaný index znečištění Nemerow ($PI_{Nemerow}$).

$$PI_{sum} = \sum_{i=1}^n PI_i \quad (4)$$

$$IPI_T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{TL}} \quad (5)$$

Proměnná C_i vyjadřuje naměřenou koncentraci daného kovu, C_{TL} tabelované hodnoty pro minimální koncentrace jednotlivých kovů a n počet vybraných kovů.

$$PLI = \sqrt[n]{PI_1 \times PI_2 \times PI_3 \times \dots \times PI_n} \quad (6)$$

Jednotlivé proměnné PI zde vyjadřují indexy znečištění všech analyzovaných těžkých kovů a proměnná n ve vzorci udává počet analyzovaných těžkých kovů.

$$PI_{Nemerow} = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n PI_i\right)^2 + PI_{i_{max}}^2}{n}} \quad (7)$$

Proměnná PI_i v tomto vzorci vyjadřuje index znečištění daného těžkého kovu, $PI_{i_{max}}$ udává maximální hodnotu indexu znečištění v rámci všech vybraných těžkých kovů a n udává počet analyzovaných těžkých kovů.

Vypočtené hodnoty PLI jsou na základě stupně znečištění klasifikovány do sedmi tříd, které popisuje následující tabulka.

Tabulka č. 3: Stupně znečištění dle PLI

PLI	Stupeň znečištění
$PLI = 0$	Koncentrace pozadí
$0 < PLI \leq 1$	Žádné znečištění
$1 < PLI \leq 2$	Žádné až průměrné znečištění
$2 < PLI \leq 3$	Průměrné znečištění
$3 < PLI \leq 4$	Průměrné až vysoké znečištění
$4 < PLI \leq 5$	Vysoké znečištění
$PLI > 5$	Velmi vysoké znečištění

Klasifikace indexu $PI_{Nemerow}$ probíhá odlišně, než je tomu v případě indexu PLI a popisuje ji následující tabulka.

Tabulka č. 4: Stupně rizika dle $PI_{Nemerow}$

$PI_{Nemerow}$	Stupně rizika
$PI_{Nemerow} \leq 0,7$	Bezpečné
$0,7 < PI_{Nemerow} \leq 1$	Vyžadující opatrnost
$1 < PI_{Nemerow} \leq 2$	Mírné znečištění
$2 < PI_{Nemerow} \leq 3$	Průměrné znečištění
$PI_{Nemerow} > 3$	Těžké znečištění

[6, 7, 9, 12, 13, 15]

2.2.4 Potenciální ekologické riziko (RI)

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (8)$$

$$E_r^i = T_r^i \times PI \quad (9)$$

Tento index slouží k posouzení ekologického rizika vybraných půd na základě zjištěných koncentrací těžkých kovů v těchto půdách a je počítán jako suma jednotlivých potenciálních ekologických rizik pro všechny analyzované kovy. Proměnná E_r^i vyjadřuje potenciální ekologické riziko konkrétního kovu i a T_r^i svou hodnotou odpovídá faktoru toxické odpovědi. Tento faktor je definován jako 40 pro Hg, 10 pro As, 30 pro Cd, 5 pro Cu, Pb a Ni, 2 pro Cr a 1 pro Zn. Na základě míry rizika jsou poté hodnoty RI rozděleny do čtyř tříd, což popisuje tabulka č. 5.

Tabulka č. 5: Stupně rizika dle RI

RI	Míra rizika
$RI < 100$	Nízké riziko
$100 \leq RI < 200$	Průměrné riziko
$200 \leq RI < 400$	Značné riziko
$RI \geq 400$	Velmi vysoké riziko

[6, 7, 9, 12]

2.2.5 Index pravděpodobnosti toxicity ($MERMQ$)

$$MERMQ = \frac{\sum_{i=1}^n C_i / ERM_i}{n} \quad (10)$$

Tento index popisuje míru negativního působení těžkých kovů na zkoumané půdní prostředí a z toho plynoucí pravděpodobnost toxicity. Proměnná C_i ve vzorci označuje naměřenou koncentraci vybraného těžkého kovu, ERM jsou tabelované hodnoty a n vyjadřuje počet analyzovaných těžkých kovů. Na základě pravděpodobnosti toxicity jsou hodnoty $MERMQ$ rozděleny do čtyř tříd, což popisuje níže uvedená tabulka.

Tabulka č. 6: Stupně pravděpodobnosti toxicity dle $MERMQ$

$MERMQ$	Pravděpodobnost toxicity
$MERMQ \leq 0,1$	Nízká
$0,1 < MERMQ \leq 0,5$	Nízká až střední
$0,5 < MERMQ \leq 1,5$	Střední až vysoká
$MERMQ > 1,5$	Velmi vysoká

[7, 9]

2.2.6 Kontaminační bezpečnostní index (CSI)

$$CSI = \sum_{i=1}^n W_{ia} \left[\left(\frac{C_i}{ERL_i} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{C_i}{ERM_i} \right)^2 \right] \quad (11)$$

Tento index posuzuje hodnoty limitní toxicity, nad které je pozorován negativní dopad na půdní prostředí, na základě zjištěných koncentrací vybraných těžkých kovů v půdách. Proměnná C_i vyjadřuje naměřenou koncentraci daného těžkého kovu, ERL_i (effects range low) a ERM_i (effects range median) jsou tabelované hodnoty vážnosti a W_{ia} odpovídá hmotnosti daného těžkého kovu dle Pejmanova hodnocení.

Tabulka č. 7: Stupně míry závažnosti dle CSI

CSI	Míra závažnosti
$CSI \leq 0,5$	Bez kontaminace
$0,5 < CSI \leq 1$	Velmi nízká
$1 < CSI \leq 1,5$	Nízká
$1,5 < CSI \leq 2$	Nízká až střední
$2 < CSI \leq 2,5$	Střední
$2,5 < CSI \leq 3$	Střední až vysoká
$3 < CSI \leq 4$	Vysoká
$4 < CSI \leq 5$	Velmi vysoká
$CSI > 5$	Extrémně vysoká

[6, 9]

2.3 Posuzování zdravotních rizik

Proces posuzování zdravotních rizik spočívá v analýze nepříznivých účinků potenciálně nebezpečných látek na lidský organismus a skládá se ze čtyř klíčových kroků, mezi které patří identifikace rizika, hodnocení vztahu dávky a odpovědi, hodnocení expozice a charakterizace rizika.

1. Identifikace rizika - tento krok zahrnuje identifikaci biologických, chemických a fyzikálních účinků látek na lidský organismus. V oblasti těžkých kovů je toto hodnocení realizováno na základě zjištěných údajů o toxicitě a mechanismu působení zkoumaného kovu. Předmětem zájmu prováděných studií je mechanismus účinku analyzované látky (mutagenita, genotoxicita), její toxikinetika (absorpce, distribuce, metabolismus a vylučování) a povaha její toxicity podle zacílených buněk, tkání či orgánů (toxodynamika). V rámci identifikace rizika je běžnou praxí provádění toxikologických testů na zvířatech, pro které jsou využíváni zejména potkani, myši a králíci. U těchto testů je pro jejich legitimitu důležité dbát na dodržení určitých univerzálních postupů, jež jsou dány mezinárodními pokyny laboratorní praxe. Při identifikaci rizika dané látky je žádoucí, aby studovaná látka byla testována jak ve studiích akutní toxicity (studie posuzující účinky jednorázového podání látky), tak ve studiích subchronické toxicity (studie s opakovanou dávkou v rozmezí 29 až 90 dnů) a chronické toxicity (studie s opakovanou dávkou po dobu až dvou let). U většiny těžkých kovů (kadmium, měď, olovo) a polokovů (arsen), jsou k dispozici epidemiologické údaje, na základě kterých mohou být stanoveny orientační hodnoty pro ohrožení lidského zdraví. V případě nepřítomnosti těchto údajů u některého z prvků, jsou dané subchronické a chronické studie prováděny s co možná nejcitlivějšími druhy organismů. Příkladem může být identifikace rizika uranu.
2. Hodnocení vztahu dávky a odpovědi, také známo jako charakterizace nebezpečí - představuje kvantitativní a kvalitativní posouzení zdravotních účinků vybraných látek na pozorovaný organismus. V současnosti jsou v rámci prováděných studií upřednostňovány přístupy operující s hodnotami BMD (Benchmark Dose) a NOAEL / LOAEL (No Observed Adverse Effect Level / Lowest Observed Adverse Effect Level). Na základě výsledků hodnocení je možné odhadnout vztah dávky a odpovědi pro konkrétní ukazatele negenotoxických či genotoxických karcinogenů. Určení referenčních bodů NOAEL/LOAEL, a BMD/BMDL tvoří v praxi základ pro charakterizaci rizika konkrétní chemické látky.
3. Hodnocení expozice - jedná se o kvantitativní a kvalitativní hodnocení příjmu vybraných kontaminantů daným organismem. Pro posouzení expozice vybraného organismu je zapotřebí znát zdroje příjmu a jim odpovídající koncentrace sledovaných kontaminantů. K tomuto účelu jsou využívány validované analytické techniky umožňující přesné stanovení těchto koncentrací a modely posuzující scénáře příjmu a spotřeby pro nejrůznější kategorie potravin a skupiny obyvatel.
4. Charakterizace rizika – jedná se o finální krok při posuzování zdravotních rizik, kdy dochází k vyhodnocení závažnosti a pravděpodobnosti výskytu nepříznivých účinků analyzovaných kontaminantů v rámci vybrané populace. Toto posouzení vychází z výsledků identifikace rizika, charakterizace nebezpečí a hodnocení expozice. [2, 16, 17]

Zvolení vhodného přístupu k hodnocení rizik dané látky závisí zejména na předpokládaném genotoxickém či negenotoxickém mechanismu jejího působení. U genotoxických karcinogenů a jejich metabolitů se předpokládá model působení cestou přímé a potenciálně ireversibilní kovalentní vazby s molekulou DNA. U negenotoxických karcinogenů i jejich metabolitů se uvažuje působení na základě dědičné změny v genové expresi, bez změny v sekvenci DNA s příslušnou kovalentní vazbou. Při posuzování rizik se pro genotoxické karcinogeny neuplatňují podprahové hodnoty expozice a jsou brány v úvahu i velmi nízké expoziční koncentrace rizikových látek. Prahová úroveň expozice, pod níž nejsou vyvolány žádné významné účinky, se naopak uvažuje u negenotoxických karcinogenů a u téměř všech nekarcinogenních činitelů. Zmíněné modely vychází z prokázaných homeostatických mechanismů, kdy byla pozorována schopnost buněk vybalancovat biologické poruchy způsobené nízkým příjmem negenotoxických karcinogenů. Strukturální i funkční změny vedoucí k nepříznivým účinkům, jako je rakovina, byly u těchto látek pozorovány pouze při vyšších expozicích.

Celosvětově se pro hodnocení rizik genotoxických karcinogenů používají tři hlavní metody. Jedná se o metodu lineární extrapolace, metodu prahové hodnoty toxikologického znepokojení a metodu meze expozice.

Metoda lineární extrapolace (LE), je využívána zejména v USA a v Evropské unii. Slouží pro hodnocení rizik průmyslových chemikálií, karcinogenů bez prahového účinku a karcinogenů s nejasným mechanismem působení. Tato metoda využívá vysokých dávek na zvířecích subjektech, na základě čehož poskytuje odhady možného rakovinového rizika pro lidský organismus, za podmínek dlouhodobé expozice s nízkými dávkami. Takto koncipované studie však limituje předpoklad, že účinnost karcinogenů u zvířat přímo souvisí s účinností pro lidský organismus, což není zcela podloženo věcnými údaji.

Prahová hodnota toxikologického znepokojení (TCC) je množství přijaté látky, u kterého se předpokládá nízká míra rizika, na základě toxicity strukturálně příbuzných sloučenin. Hlavní výhodou této metody je odhad nebezpečnosti nízkých expozic, bez znalosti specifické toxicity analyzované látky, což umožňuje vynechání testů na zvířecích jedincích. Při hodnocení vybrané látky je tedy odhadován její genotoxický karcinogenní potenciál pomocí přítomnosti známých struktur spojených s genotoxicitou. Pokud však tyto struktury sloučenina nevykazuje, je hodnocena její celková struktura a faktory expozice pomocí chronických studií sloučenin sdílející obdobné strukturální charakteristiky.

Metoda meze expozice (MOE) je metodou, jejíž hodnocení vychází z křivky, která vystihuje závislost expozice na odpovědi organismu u vybrané sloučeniny. V této křivce jsou promítnuty jak výsledky testů na zvířatech, tak dostupné údaje z expozic lidských jedinců.

Pro negenotoxické karcinogeny se v případě denního příjmu kontaminantů u dlouhodobých expozic stanovují prahové úrovně toxicity, jež se pro lidský organismus nejeví jako rizikové. Z příslušných testů prahové toxicity jsou odvozovány veličiny jako akceptovatelný denní příjem (ADI), tolerovaný denní příjem (TDI) či dočasný tolerovaný denní příjem (PTWI), které jsou používány Světovou zdravotnickou organizací. [16, 18 - 20]

2.4 Indexy posouzení zdravotních rizik

2.4.1 Hodnocení expozice

Základní veličinou sloužící k hodnocení expozice a zdravotních rizik, včetně posouzení karcinogenního a nekarcinogenního rizika těžkých kovů, je index chronického denního příjmu CDI , uváděný v jednotkách mg/kg/den, založen na doporučeních a metodice USEPA (United States Environmental Protection Agency). Chronický denní příjem pak můžeme podle možných cest expozice rozdělit na příjem ingescí (CDI_{Ing}), dermálním kontaktem (CDI_{Derm}) a inhalací (CDI_{Inh}).

$$CDI_{Ing} = \frac{C_{soil} \cdot R_{Ing} \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot 10^{-6} \quad (12)$$

$$CDI_{Derm} = \frac{C_{soil} \cdot SA \cdot AF \cdot ABS \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot 10^{-6} \quad (13)$$

$$CDI_{Inh} = \frac{C_{soil} \cdot R_{Inh} \cdot EF \cdot ED}{PEF \cdot BW \cdot AT} \quad (14)$$

Proměnná C_{soil} označuje koncentraci daného těžkého kovu v analyzovaném půdním vzorku v jednotkách mg/kg, hodnoty R_{Ing} a R_{Inh} udávají míru ingesce či inhalace v jednotkách mg/den a m³/den, faktor EF označuje frekvenci expozice v jednotkách dny/rok, faktor ED odpovídá době expozice v jednotkách let, proměnná BW má hodnotu tělesné hmotnosti exponovaného jedince, faktor AT označuje časovou periodu, za kterou se dávka průměruje v jednotkách dnů, SA představuje plochu exponované oblasti kůže v cm², AF udává hodnotu faktoru přilnavosti v jednotkách kg/cm²/den, proměnná ABS odpovídá bezrozměrnému faktoru dermální absorpce a hodnota PEF připadá emisnímu faktoru a je uváděna v jednotkách m³/kg.

[1, 4, 5, 8, 10, 12, 21]

2.4.2 Posouzení nekarcinogenních rizik

Nekarcinogenní rizika, spojována s kovy Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, a Co, bývají běžně posuzována pomocí kvocientu nebezpečí (HQ), který je definován jako poměr chronického denního příjmu a prahu toxicity, přičemž práh toxicity je vyjádřen jako chronická referenční dávka specifické chemikálie (RfD).

Výpočet kvocientu nebezpečí pro danou chemikálii popisuje následující vzorec:

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (15)$$

K posouzení celkových nekarcinogenních účinků, vycházejících z působení více než jedné chemikálie, se však využívá komplexní přístup, a to výpočet indexu nebezpečí (*HI*). Index nebezpečí se u směsné kontaminace vyjadřuje jako suma jednotlivých kvocientů nebezpečí.

$$HI = \sum HQ = \sum \frac{CDI}{RfD} \quad (16)$$

Pokud je hodnota *HI* menší než 1, je dosti nepravděpodobné, že by se u dané populace projevil negativní účinky spojené s přítomností určitého těžkého kovu. V případě, že *HI* přesáhne hodnotu 1, dá se očekávat výskyt nepříznivých zdravotních účinků, jejichž pravděpodobnost roste se zvyšujícími se hodnotami *HI*. Jelikož v současné době nejsou k dispozici potřebné referenční dávky pro přímé hodnocení dermální absorpce, byla pro získání těchto veličin vyvinuta organizací USEPA metoda extrapolace hodnot orální toxicity. Konkrétně se jedná o faktor RfD_{ABS} , který se počítá dle následujícího vztahu.

$$RfD_{ABS} = RfD_O \times ABS_{GI} \quad (17)$$

Proměnná RfD_{ABS} vyjadřuje dermální referenční dávku v jednotkách mg/kg/den, RfD_O odpovídá orální referenční dávce v jednotkách mg/kg/den a ABS_{GI} udává hodnotu bezrozměrného, gastrointestinálního absorpčního faktoru.

[1, 4, 8, 10]

2.4.3 Posouzení karcinogenních rizik

Karcinogenní rizika, spojována s těžkými kovy Pb, Cr a Cd, jsou odhadována na základě výpočtu, který je založen na přírůstku pravděpodobnosti propuknutí rakoviny, za současných podmínek dlouhodobé expozice některého z potenciálních karcinogenů.

K výpočtu karcinogenních rizik se používá spádový faktor (*SF*), který převádí odhadovaný denní příjem kontaminantu, jemuž byl subjekt vystavován v rámci dlouhodobé expozice na individuální riziko vzniku rakoviny. Hodnota karcinogenního rizika *CR* je tedy vyjádřena jako:

$$CR = CDI \times SF \quad (18)$$

Proměnná CR je bezrozměrná veličina odpovídající pravděpodobnosti propuknutí rakoviny při dlouhodobé expozici, CDI odpovídá chronickému dennímu příjmu a SF přísluší spádovému faktoru.

Suma jednotlivých CR pak poskytuje zjištění kombinovaného rizika způsobeného směsí těžkých kovů (LCR).

$$LCR = \sum CR \quad (19)$$

Pokud je hodnota $LCR < 10^{-6}$, lze rizika spojená s vystavením kontaminované půdě těžkými kovy pokládat za zanedbatelná a v rozsahu $1 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ jako přijatelná, přičemž záleží zejména na specifitách exponovaného jedince a podmínkách expozice. Pokud by však hodnota LCR přesáhla $1 \cdot 10^{-4}$, lze riziko klasifikovat jako vysoké pro rozvoj rakoviny u exponovaných jedinců.

Obdobou faktoru RfD , který se používá u nekarcinogenních rizik, je faktor SF_{ABS} , který se počítá dle následujícího vzorce:

$$SF_{ABS} = \frac{SF_O}{ABS_{GI}} \quad (20)$$

Proměnná SF_{ABS} ve vzorci vyjadřuje spádový faktor s dermální korekcí v jednotkách mg/kg/den, SF_O označuje orální spádový faktor a ABS_{GI} představuje bezrozměrný, gastrointestinální absorpční faktor.

[1, 8, 14]

2.5 Zdravotní rizika analyzovaných těžkých kovů

2.5.1 Kadmium

Kadmium je toxický kov vyskytující se přirozeně v životním prostředí, přičemž jako znečišťující látka pochází z průmyslových a zemědělských odvětví. Vysoké míry kontaminace bývají zpravidla spojeny se zpracováním kovů, s produkcí nikl-kadmiových baterií, s tvorbou kadmiových slitin či s výrobou plastů a pigmentů.

Hlavním a nejnebezpečnějším způsobem expozice je respirační cesta, za níž následuje příjem gastrointestinálním traktem. U respirační expozice činí absorpce až 90 % zatímco absorpce gastrointestinální se pohybuje okolo 5%. K významným zdrojům expozice se řadí také cigaretový kouř. U kuřáků se krevní koncentrace kadmia pohybuje v rozmezí 1 až 4 $\mu\text{g/l}$, což je až pětinasobek v porovnání s nekouřícími jedinci. Vlastnosti jako biologická dostupnost a toxicita kadmia jsou závislé na mnoha proměnných, přičemž mezi významnější patří například zásobením organismu mikronutrienty jako je železo či zinek.

Mechanismus účinku spočívá zejména v interakci kadmia s -SH skupinami v proteinech, čímž dochází k inhibici enzymů schopných za normálních okolností vázat atomy zinku. Příkladem takovéto molekuly je metallothionin, syntetizovaný v játrech a ledvinách, který se účastní transportu a regulace zinku v organismu. Díky vysokému zastoupení cysteinu, který tvoří 30% z celkového obsahu aminokyselin metallothioninu, je tento enzym současně schopen vázat jak přirozeně se vyskytující zinek, tak i toxické kadmium a poločas rozpadu tohoto komplexu se pohybuje v rozmezí 10 až 30 let. Kadmium bývá zadržováno přednostně v měkkých tkáních, jako jsou ledviny a játra. Vyznačuje se značnou mírou nefrotoxicity, což se projevuje tubulárním poškozením, které při vyšší míře expozice může gradovat až k poškození glomerulárnímu, snížené schopnosti glomerulární filtrace a k celkovému selhání ledvin. Jistá míra ledvinových defektů byla zaznamenána již při velmi nízkých expozičních dávkách, s koncentracemi v organismu v rozmezí 0,5 až 3 $\mu\text{g Cd/g}$ kreatininu. V rámci chronické renální toxicity byl také zaznamenán výskyt proteinurie, aminoacidurie a glukosurie. Koncentrace kadmia v moči označovaná jako U-Cd, bývá přímo úměrná jeho koncentraci v ledvinách, čehož se využívá při posuzování expozic chronické povahy. Při analýze akutních expozic se dává přednost měření krevní koncentrace kadmia B-Cd, která větší měrou reflektuje míru nedávné, intenzivní expozice. Jako riziková se v případě expozice kadmiiem jeví také kostní tkáň, u které může dojít k poškození buď přímým účinkem nebo v důsledku renální dysfunkce. Typickým projevem postižení kosterního aparátu bývá osteoporóza, zapříčiněná začleněním kadmia do metabolismu vápníku, díky čemuž je vápník ve vyšší míře vylučován z organismu a dochází tak k postupnému oslabování kosterní hmoty. Mnohé studie poukazují na zvýšenou křehkost a lámavost kostí již při relativně nízkých koncentracích kadmia, a to 1 $\mu\text{g Cd/g}$ kreatininu. Krajním případem postižení kosterní hmoty je nemoc itai-itai, která byla poprvé pozorována v Japonsku, při kontaminaci potravin a vodních zdrojů v důsledku zinkové těžby. Mnohé údaje poukazují také na zvýšená rizika rakoviny a zvýšenou úmrtnost v kadmiiem environmentálně exponovaných oblastech. V případě rakovinového onemocnění patří mezi hlavní cílové orgány plíce a prostata. [22 - 25]

2.5.2 Olovo

Olovo je toxický kov vyznačující se značnou mírou reprodukční toxicity a neurotoxicity. Mezi rizikové faktory expozice patří příjem gastrointestinálním traktem, vdechnutím nebo v případě plodu placentou. Nejrizikovější skupinou jsou malé děti a novorozenci, u kterých dochází k narušení správného vývoje nervového systému již při krevních koncentracích $>20 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$, což se projevuje kognitivními a behaviorálními poruchami a nižší porodní hmotností novorozenců. Při krevní koncentraci 80 $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ byl u dětí pozorován výskyt encefalopatie, která má za následek otok mozku v důsledku extravazace tekutiny z kapilár. Doprovodným příznakem je ztráta nervových buněk, což bývá po zotavení doprovázeno epilepsií, mentální retardací či slepotou.

Olovo je při dlouhodobé expozici většinou vázáno v kosterní hmotě (95%), kde je jeho poločas rozpadu >20 let. Zbytkové koncentrace jsou pak rozděleny mezi CNS, játra, ledviny a krevní řečiště, kde je vazba olova realizována převážně na erytrocytech a způsobuje zkrácenou životnost červených krvinek a snížení syntézy hemu, čímž je částečně znemožněna obnova

erytrocytů. V měkkých tkáních se poločas rozpadu olova pohybuje v okolí 40 dnů a v případě krevního výskytu se jedná o 25 dnů. V mozku se olovo soustřeďuje zejména v oblasti šedé hmoty, přičemž nejvyšší koncentrace byly zaznamenány v hipokampu a v mozečku. V organismu se olovo, ve formě olovnatých iontů, účastní kompetice s vápenatými a železnatými ionty, kde probíhá jeho vazba na membránové receptory a -SH skupiny cysteinu v proteinech. Následkem toho dochází k porušení hematoencefalické bariéry, demineralizaci nervů a denaturaci proteinů. U dospělých jedinců je při kontaminaci olovem zasažen zejména periferní nervový systém a klasickým projevem je výskyt periferní neuropatie (při krevní koncentraci 40 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$) a abnormalit chůze (foot drop). Kontaminaci také doprovází změny vizuálního vnímání, motoriky, paměti a pozornosti, přičemž sensorické funkce se ukázaly být při kontaminaci náchylnější než kognitivní. Některé studie poukazují na zvýšenou míru napětí, agrese, deprese a únavy, kdy se však tyto příznaky po zlepšení pracovních podmínek a minimalizaci expozice zmírnily. K dalším projevům kontaminace se řadí ledvinová či tubulární poškození, glukosurie, amino-acidurie, anémie, poruchy trávicího ústrojí, neplodnost či poškození srdce a zvýšený krevní tlak. V rámci zvířecích testů byly též zaznamenány nepříznivé účinky spojené se snížením rezistence organismu a zvýšením úmrtnosti v souvislosti se zhoršenou produkcí protilátek. Tento jev byl pozorován i u pracovníků v rizikových oblastech, s krevní koncentrací mezi 20 až 80 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, kteří disponovali podstatně vyšší mírou náchylnosti k virovým onemocněním. Otrava anorganickou formou olova je léčena pomocí chelatační terapie za použití EDTA, avšak při otravě organickou formou olova je tato terapie neúčinná. [26, 27]

2.5.3 Rtuť

Rtuť je toxický těžký kov, jehož toxicita se odvíjí od aktuálního oxidačního stavu. Vyskytuje se buďto ve formě anorganické, kde řadíme kovovou rtuť a páry rtuti (Hg^0), rtuťné soli (Hg_2^{2+}) a rtuťnaté soli (Hg^{2+}) nebo jako rtuť organická, která je ve svých strukturách vázaná k atomu uhlíku. Rtuť ve všech svých formách poškozuje buněčné funkce změnou terciární a kvartérní struktury proteinů, což se realizuje vazbou na jejich -SH skupiny. Mezi nejčastější scénáře expozice patří podle WHO expozice při povolání, odplynění ze zubního amalgámu a požití kontaminovaných ryb.

Při vysoké míře akutní expozice výpary rtuti dochází k silné formě bronchitidy, která může vést až k celkovému respiračnímu selhání. Tento jev bývá často doprovázen také poškozením CNS a může vyústit až ve slepotu či úmrtí. K projevům otravy patří také stres a vyšší míra dráždivosti.

V případě chronické expozice se uplatňuje neurologická dysfunkce, která se při nízkých úrovních expozice projevuje příznaky jako je slabost, únava, anorexie, úbytek hmotnosti či gastrointestinální poruchy. Vyšší úrovně expozice jsou pak spojeny se svalovým třesem, poruchami osobnosti, ztrátou paměti, nespavostí, depresí, únavou, mentální retardací, poruchami zraku či sluchu a silným sliněním.

Biologické chování a farmakokinetika rtuti se výrazně liší strukturou dané sloučeniny a v organismu se mohou tyto sloučeniny měnit jedna v druhou. U anorganických solí rtuti se absorpce gastrointestinálním traktem pohybuje v rozmezí 7-15 % a kontaminace je zacílená

primárně na ledviny, v rámci kterých se poločas rozpadu pohybuje okolo 40 dnů. V případě elementární rtuti se páry snadno vstřebávají skrz sliznice a plíce, kde absorpce činí až 80%. Rtuť poté následkem svého nulového náboje a vysoké rozpustnosti v tucích poměrně snadno prostupuje nejrůznějšími biologickými membránami. Hlavním cílovým orgánem je mozek, přičemž bylo zaznamenáno také poškození funkcí periferního nervového systému, ledvin, různé druhy dermatitidy a poruchy imunitních či endokrinních funkcí. Poločas rozpadu se v případě elementární rtuti pohybuje v rozmezí 35 až 90 dnů. V případě kontaminace dimethylrtutí se její páry vstřebávají s obdobnou účinností jako páry rtuti kovové (80%) a vstřebatelnost gastrointestinálním traktem a dermální absorpcí se pohybuje v rozmezí 90 až 95%. Po průchodu do krevního řečiště je rtuť ukládána po celém organismu, kde se projevuje její afinita k atomu síry a dochází k vazbě na aminokyselinu cystein, čímž vzniká komplex podobný aminokyselině methionin a rtuť je takto schopna překonat hematoencefalickou bariéru. Tento jev je označován jako molekulární mimikry. K hromadění dimethylrtuti dochází přednostně v mozku, avšak významné míry depozice byly zaznamenány také v játrech, ledvinách a v případě matek v placentě a u plodu. Takto usazená dimethylrtuť následně podléhá postupné demetylaci na rtuť elementární a poločas rozpadu dimethylrtuti se pohybuje okolo 70 dnů. Anorganické soli rtuti jsou oproti organické a kovové formě rtuti nerozpustné, relativně stabilní a špatně absorbovatelné. Chronické otravy rtutí je možné léčit za pomoci chelatačních činidel jako je DMSP nebo DMSA v případě organických sloučenin rtuti. [28, 29]

2.5.4 Mangan

Mangan je esenciální stopový prvek zastávající v organismu řadu biologických procesů, které souvisejí s vývojem, růstem, nervovými funkcemi, regulací krevního cukru, tvorbou kostí, imunitou, reprodukcí a metabolismem makroživin. Pokud však dojde k příjmu nadměrných dávek nebo k jeho nedostatečnému vylučování, dochází k hromadění manganu v mozku, konkrétně v oblasti bazálních ganglií, což může vyvolat vznik nemoci zvané manganismus (nemoc v mnoha symptomech podobná Parkinsonově chorobě). Expozice nadměrnými dávkami manganu probíhá nejčastěji inhalací v těžebním a svařovacím průmyslu, přičemž byly zmíněné poruchy detekovány již při koncentracích 0,5 až 1 mg/m³ vzduchu. I když jsou vdechované částice manganu často menší než 0,01 μm, dochází jejich následným shlukováním v organismu ke tvorbě aglomerátu o rozměrech až 1 μm. Rizikové jsou také částice větších rozměrů mezi 10 až 100 μm, vznikající při tavících procesech, které mohou pronikat gastrointestinálním traktem, kde jsou následně vstřebávány s vysokou účinností. Toxicita manganu je charakteristická motorickými i smyslovými poruchami. Jedinci vystavení nadměrným expozicím vykazují symptomy fyzického úpadku, emočního rozrušení, ztráty paměti, kompulzivního chování, poruch zraku či dezorientace. Hromadění manganu v CNS je také spojeno s reprodukčními a vývojovými defekty. [30 - 32]

2.5.5 Zinek

Zinek je esenciální stopový prvek, jehož přítomnost je pro správné fungování organismu nepostradatelná. Jedná se o významný kofaktor více než 300 enzymů v lidském organismu a hraje důležitou roli při syntéze bílkovin a nukleových kyselin, v replikaci buněk a v produkci

inzulínu. Při jeho deficienci dochází k široké škále negativních jevů, jako jsou ztráta chuti k jídlu, zažívací potíže, nedostatečný růst, zhoršení hojení ran, špatná funkce pohlavních orgánů, poškození nehtů a kůže či poruchy učení. Při výrazném nadbytku zinku však dochází k negativním účinkům, mezi které patří zvýšené riziko srdečních onemocnění, poruchy imunitního systému, trávicí obtíže, únava a snížená schopnost absorpce mědi v trávicím traktu s následnou deficiencí v organismu a doprovodnými příznaky anémie a neutropenie. V souvislosti s nadměrným příjmem zinku bylo pozorováno také nepříznivé působení na správný poměr lipoproteinu s nízkou hustotou vůči lipoproteinu s hustotou vysokou (LDL/HDL) a určité studie také poukazují na problémy spojené s postižením ledvin a močových cest, které byly zaznamenány primárně u mužských jedinců. K možným způsobům expozice patří zejména příjem kontaminované vody, potravin a pracovní expozice zvaná horečka slévačů, projevující se poškozením dýchacího ústrojí a horečnatými stavy. [33 – 35]

2.5.6 Nikl

Nikl je toxický těžký kov, který jako znečišťující látka pochází přednostně z činností jako je těžba, tavba, výroba baterií, rafinace niklové rudy a spalování fosilních paliv. K dalším zdrojům kontaminace patří přímá absorpce z cigaretového kouře nebo dermální absorpce z niklových šperků. Kontakt kůže s niklovými šperky může u značné části populace vyvolat alergické reakce známé jako kontaktní dermatitida. Pokud probíhá expozice organismu v přiměřeném množství, nedochází u niklu ke kumulaci a je pravidelně vylučován ledvinami a gastrointestinálním traktem. Nebezpečné jsou však vysoké expozice u jednorázových dávek a u chronické inhalace, které mohou vyústit až v karcinogenní riziko, kdy hrozí především výskyt karcinomu plic a nosní či krční sliznice. Při koncentraci $>10 \text{ mg/m}^3$ ve vdechovaném vzduchu pak bylo prokázáno jednoznačné zdravotní riziko pro lidský organismus. Mezi nejtoxičtější sloučeniny niklu patří tetrakarbonyl nikl $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, vyskytující se běžně v plynném skupenství. [36 - 38]

2.5.7 Chrom

Chrom je esenciální stopový prvek, který je v omezeném množství pro správné fungování organismu nezbytný a podílí se na ovlivňování metabolismu sacharidů a na správném vývoji organismu. Ve své kovové formě a ve formě sloučenin s oxidačním číslem II a III disponuje chrom nízkou mírou toxicity. Nebezpečné jsou však sloučeniny s oxidačním číslem VI, jako chromany a dichromany, u kterých byly zaznamenány hemotoxické, genotoxické a karcinogenní účinky. Sloučeniny chromu s oxidačním číslem VI se z hlediska orálního požití jeví být 100 až 1000x toxičtější oproti sloučeninám s oxidačním číslem III. Při průchodu těchto látek do krevního řečiště dochází k oxidativnímu stresu, což může mít za následek poruchy jater a ledvin nebo hemolýzu. V případě karcinogenního působení je přednostně postihována plicní tkáň, avšak byly zaznamenány také výskyty rakoviny gastrointestinálního a nervového systému. Inhalací některých chromových sloučenin může dojít k projevům akutní toxicity, mezi které se řadí podráždění dýchacího ústrojí, dermatitida, závratě, zrychlený tep a pocity chladu. Toxicita chromových sloučenin bývá také spojována s krvácením z nosní dutiny, které je zapříčiněno perforací nosní přepážky. [39 - 41]

2.5.8 Měď

Měď je esenciální stopový prvek ovlivňující metabolismus železa a správný vývoj organismu. Při nadměrných koncentracích však může mít za následek řadu nepříznivých účinků. Mezi antropogenní činnosti, jež se zaslouhují o zvýšené koncentrace mědi v půdách, patří zejména těžba, tavba a rafinace mědi, průmyslová tvorba měděných výrobků a spalování fosilních paliv. Měď je příležitostně využívána k tvorbě vodovodního potrubí, u kterého však v případě kyselého pH dopravované vody dochází k jejímu uvolňování a hrozbě kontaminace. Takto obohacená voda se projevuje modrozelenými skvrnami na používaných materiálech a v případě expozice ingescí dochází k absorpci mědi v rozmezí 24 až 60 %. Míra absorpce závisí na mnoha faktorech, jako je množství mědi přijaté stravou nebo kompetice s atomy kovů železa a zinku. Při krátkodobé, akutní expozici dochází ke gastrointestinálním potížím, projevující se zvracením, nevolností či bolestmi břicha. Měď disponuje výraznou jaterní toxicitou, která může mít v krajních případech až smrtící následky. Při vysokých úrovních expozice byla také pozorována destrukce červených krvinek a následná anémie. Savci disponují v případě nadměrného příjmu mědi vyrovnávacími mechanismy, které umožňují vyšší míru jejího vylučování z organismu. Při příliš vysokých a dlouhodobých expozicích nicméně nejsou tyto mechanismy dostačující a dochází k defektům jater a ledvin. V souvislosti s toxicitou mědi je znám také výskyt vrozené Wilsonovy choroby, jejímž důsledkem je hromadění mědi v játrech, ledvinách, mozku a oční rohovce, což vyúsťuje v poškození jednotlivých orgánů. [42, 43]

2.6 Analyzované lokality

2.6.1 Ostrava

Ostrava je krajské, statutární město Moravskoslezského kraje, nacházející se na severovýchodě České republiky, které je pověstné svou významnou industriální historií. K největším znečišťovatelům ovzduší zde v minulosti patřily zejména Vítkovické železárny, z jejichž areálu v jižní části Ostravy se později osamostatnil podnik pojmenován jako Nová Huť.

Vítkovické železárny tvoří rozsáhlý komplex rozkládající se nedaleko centra samotné Ostravy. První vysoké pece zde byly vybudovány již ve 40. letech 19. století, díky nedaleké těžbě černého uhlí, blízkosti řeky Ostravice a stále rostoucí poptávce po surovém železe. Z důvodu neustále se zvyšujícího zájmu o produkty železáren, mezi které patřily například kolejnice a pancéřové desky, byly postupně otevírány nové vysoké pece a zvyšoval se také počet lokálních uhelných dolů potřebných pro uspokojení zvyšující se produkce. Na přelomu 18. a 19. století pokrývaly železárny z 96 % poptávku po surovém železe a litině na celém území Moravy. Podniku se podařilo přežít jak období světové hospodářské krize, tak oba válečné konflikty. Koncem 20. století se však společnost dostala do finančních potíží a v roce 1998 byla ve Vítkovických železárnách, na základě rozhodnutí vlády a po 162 letech nepřetržitého provozu, ukončena výroba surového železa. Dnešní zmodernizovaný chod ostatních provozů železáren již způsobuje jen zlomek dřívější ekologické zátěže.



Obrázek č. 1: Dobový areál Vítkovických železáren (provozní haly továrny na litou ocel) [45]

Nová Huť, stávajícím názvem Liberty Ostrava, je současnou největší hutní společností v České republice, rozkládající se v jižní části Ostravy. Vznikla roku 1942 jako součást Vítkovických železáren, které se díky nedostatku prostoru, z důvodu své blízkosti centra Ostravy, rozhodly soustředit část své výroby do nově vybudovaného areálu. K osamostatnění došlo roku 1951, kdy vznikl národní podnik s názvem Nová Huť Klementa Gottwalda. V nadcházejících letech se pak areál Nové Huti sestával ze dvou a později čtyř vysokých pecí, mnoha koksárenských baterií, válcovny, slévárny a z mnoha dalších, s průmyslem spojených objektů. Roku 1989 došlo ke změně názvu státního podniku na Nová Huť a roku 2003 byla společnost prodána Lakshmi Mittalovi. Od této doby nesl podnik názvy jako ISPAT Nová Huť, Mittal Steel Ostrava či ArcelorMittal Ostrava. Roku 2019 došlo k jeho přičlenění ke skupině Liberty a jeho název se znovu změnil na dosud stávající Liberty Ostrava. Dnes je součástí tohoto areálu koksovna, čtyři vysoké pece, ocelárna a čtyři válcovací tratě. [46]



Obrázek č. 2: Areál Liberty Ostrava a.s. [47]

2.6.2 Třinec

Třinec je statutární město nacházející se v okrese Frýdek-Místek v Moravskoslezském kraji. Jedná se o druhé nejvýchodnější město České republiky, vyskytující se v těsné blízkosti hranic s Polskem. Městem protéká řeka Olše, což byl jeden z rozhodovacích faktorů pro vybudování místního hutnického podniku s názvem Třinecké železářny. Tyto byly založeny roku 1839, což z nich dělá jeden z nejstarších podniků svého druhu na území České republiky a v raném období sloužily zejména k produkci kamen, odlitků pro strojírenství, kuchyňských ploten a litého nádobí. Velkou výhodou železáren byla již od počátků jejich fungování snadná dostupnost k výrobě potřebných surovin, což bylo umožněno napojením na železniční dráhu vedoucí mezi Bohumínem a Košicemi.



Obrázek č. 3: Třinecká huť 1864 [49]

Železářny nabývaly postupem času stále většího rozmachu a ve 20. letech 20. století již patřily k nejvýznamnějším hutním závodům s uzavřeným cyklem ve střední Evropě. Ve 30. letech 20. století se pak železářny podílely na celkové Československé výrobě válcovaného materiálu více než třiceti procenty. Produkce železáren dosáhla svého vrcholu v 80. letech 20. století, kdy produkovaly především válcovaný materiál a ocel. Od roku 1996 přešlo veškeré vlastnictví železáren do soukromého sektoru a jeho většinovým vlastníkem je dnes akciová společnost Moravia Steel. Podnik je v současnosti jedním z největších producentů dlouhých ocelových válcovaných výrobků na území České republiky. [48, 49]



Obrázek č. 4: Areál Třineckých železáren

2.7 Zpracování dat

2.7.1 Metoda kalibrační závislosti

Jedná se o metodu prováděnou za pomoci standardních roztoků o přesných koncentracích analyzovaných prvků, kdy jsou jednotlivé roztoky analyzovány měřicím zařízením a daným koncentracím jsou přiřazeny hodnoty signálu. Na základě těchto hodnot je následně vytvořena daná kalibrační závislost.

2.7.2 Směrodatná odchylka, mez detekce a mez stavitelnosti

Směrodatná odchylka

Pomocí této veličiny je možné posoudit rozptyl naměřených hodnot oproti průměrné hodnotě a charakterizuje šířku intervalu, ve kterém se mohou vyskytovat výsledky opakovaných měření. Podle počtu provedených měření může být vypočítána buďto z rozpětí, či z čtverců rozdílů jednotlivých výsledků a střední hodnoty, což popisuje následující vzorec. Směrodatná odchylka bývá znázorňována formou směrových úseček.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (21)$$

Mez detekce (LOD)

Mez detekce je dána nejmenším množstvím analytu ve vzorku, jež může být detekováno. Jedná se o koncentraci látky, která vyvolá odezvu měřicího přístroje větší než je trojnásobek úrovně šumu pozadí ($S/N = 3$).

$$LOD = \frac{3 \cdot h_n}{m} \quad (22)$$

Proměnná h_n označuje šum základní linie a m směrnici kalibrační křivky

Mez stanovitelnosti (LOQ)

Mez stanovitelnosti je nejnižší koncentrace analytu, kterou je možno s definovaným stupněm přesnosti a správnosti kvantitativně vyhodnotit. Jedná se o koncentraci látky, která vyvolá odezvu měřicího přístroje větší, než je desetinásobek úrovně šumu pozadí ($S/N = 10$).

$$LOQ = \frac{10 \cdot h_n}{m} \quad (23)$$

Proměnná h_n označuje šum základní linie a m směrnici kalibrační křivky

[50]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

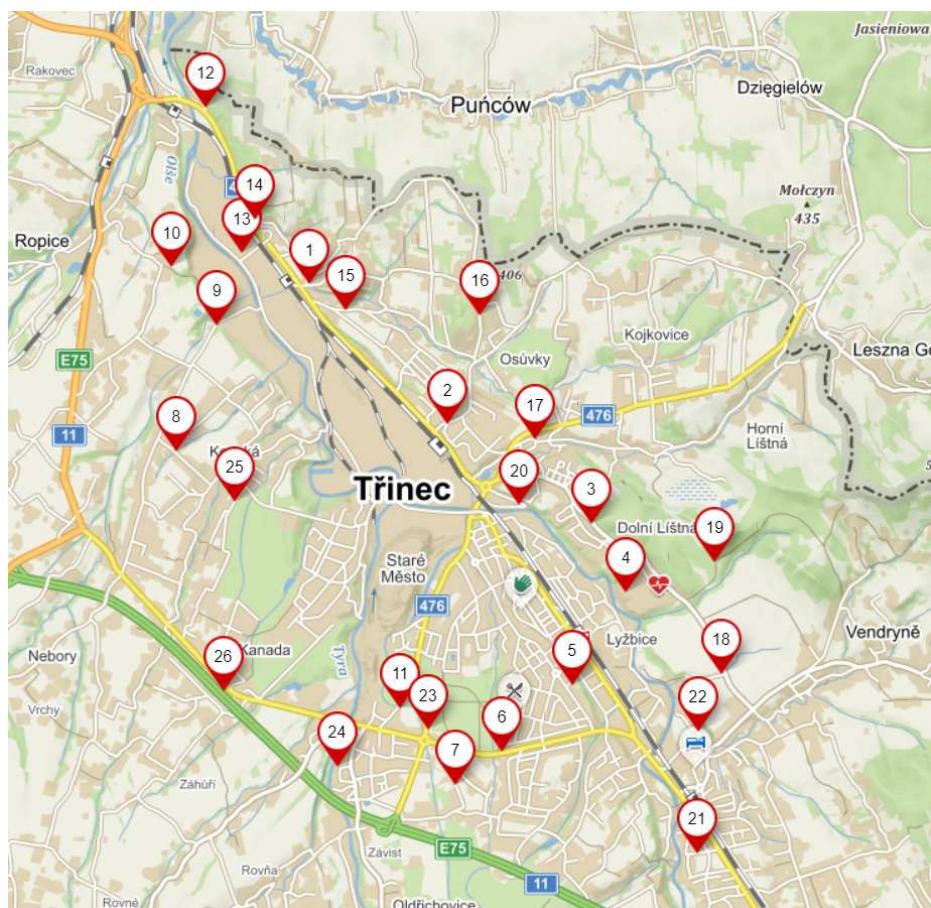
Odběr půdních vzorků potenciálně kontaminovaných oblastí se zvýšenou průmyslovou zátěží byl realizován v okolí areálů Liberty Ostrava a Třinecké železářny. Pro zpracování vzorků bylo využito metody sekvenční extrakce BCR, která spočívá v postupném uvolňování analyzovaných těžkých kovů od půdní matrice do vybraných činidel.

Celkem bylo odebráno 26 vzorků v rámci každé lokality, přičemž podrobnosti odběru shrnuje následující tabulka. Vzorky označené velkým písmenem T přísluší okolí Třineckých železáren a vzorky označené velkým písmenem O náleží lokalitě Liberty Ostrava.

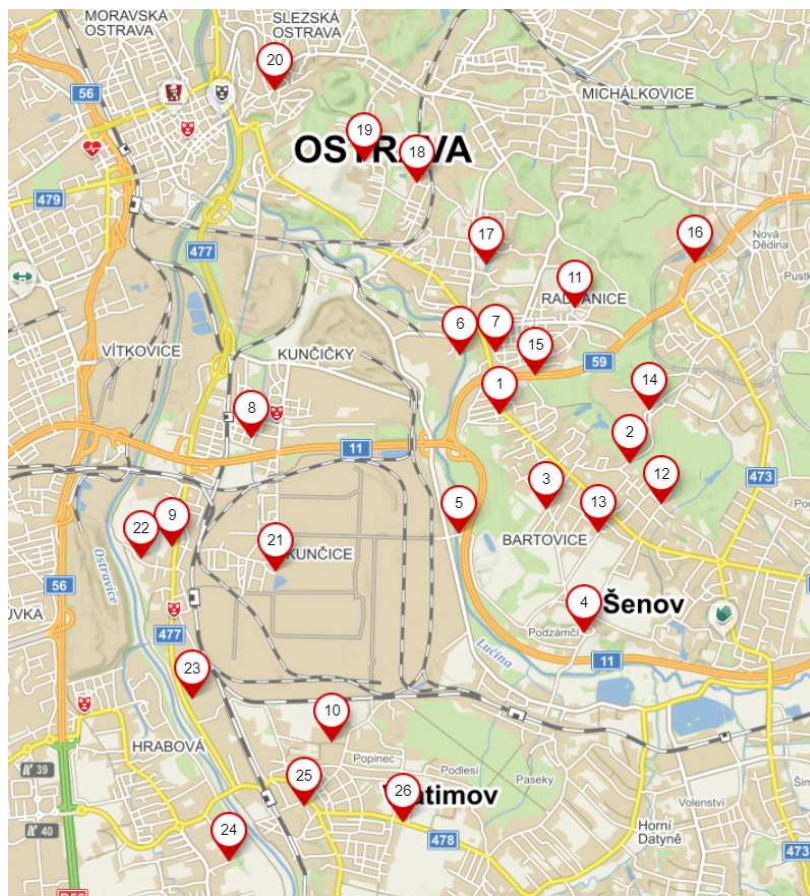
Tabulka č. 8: Podrobnosti odběrů provedených v lokalitách Třinec a Ostrava

Zkratka vzorku	Datum odběru	Souřadnice místa odběru
T1	14. 9. 2019	49°42'5.782"N,18°38'39.356"E
T2	14. 9. 2019	49°41'21.185"N,18°39'47.068"E
T3	14. 9. 2019	49°40'50.190"N,18°40'57.005"E
T4	14. 9. 2019	49°40'28.081"N,18°41'14.593"E
T5	14. 9. 2019	49°39'58.451"N,18°40'48.146"E
T6	14. 9. 2019	49°39'37.356"N,18°40'13.806"E
T7	14. 9. 2019	49°39'26.868"N,18°39'51.040"E
T8	14. 9. 2019	49°41'12.981"N,18°37'33.886"E
T9	14. 9. 2019	49°41'52.777"N,18°37'53.913"E
T10	14. 9. 2019	49°42'11.224"N,18°37'31.800"E
T11	14. 9. 2019	49°39'51.325"N,18°39'23.977"E
T12	14. 9. 2019	49°43'1.884"N,18°37'48.291"E
T13	14. 9. 2019	49°42'15.704"N,18°38'6.116"E
T14	14. 9. 2019	49°42'26.385"N,18°38'12.280"E
T15	14. 9. 2019	49°41'57.656"N,18°38'57.177"E
T16	14. 9. 2019	49°41'56.107"N,18°40'2.972"E
T17	22. 1. 2020	49°41'16.537"N,18°40'30.019"E
T18	22. 1. 2020	49°40'2.160"N,18°42'1.369"E
T19	22. 1. 2020	49°40'37.754"N,18°41'58.067"E
T20	22. 1. 2020	49°40'55.749"N,18°40'22.202"E
T21	22. 1. 2020	49°39'5.268"N,18°41'49.473"E
T22	22. 1. 2020	49°39'43.848"N,18°41'49.888"E
T23	22. 1. 2020	49°39'44.386"N,18°39'37.437"E
T24	22. 1. 2020	49°39'32.691"N,18°38'52.866"E
T25	22. 1. 2020	49°40'56.767"N,18°38'2.626"E
T26	22. 1. 2020	49°39'56.804"N,18°37'56.996"E
O1	14. 9. 2019	49°48'30.082"N,18°20'14.240"E
O2	14. 9. 2019	49°48'12.864"N,18°21'24.397"E
O3	14. 9. 2019	49°47'56.282"N,18°20'39.564"E
O4	14. 9. 2019	49°47'12.908"N,18°20'59.864"E
O5	14. 9. 2019	49°47'48.019"N,18°19'52.093"E
O6	14. 9. 2019	49°48'51.641"N,18°19'52.963"E
O7	14. 9. 2019	49°48'52.013"N,18°20'12.479"E

O8	14. 9. 2019	49°48'21.769"N, 18°18'0.334"E
O9	14. 9. 2019	49°47'43.615"N,18°17'17.834"E
O10	14. 9. 2019	49°46'34.400"N,18°18'43.900"E
O11	14. 9. 2019	49°49'7.650"N, 18°20'55.300"E
O12	14. 9. 2019	49°47'58.411"N,18°21'41.706"E
O13	14. 9. 2019	49°47'48.351"N, 18°21'7.562"E
O14	14. 9. 2019	49°48'31.577"N,18°21'35.140"E
O15	14. 9. 2019	49°48'44.114"N,18°20'33.670"E
O16	14. 9. 2019	49°49'23.751"N,18°21'59.743"E
O17	10. 12. 2019	49°49'22.954"N, 18°20'6.894"E
O18	10. 12. 2019	49°49'52.081"N,18°19'29.545"E
O19	10. 12. 2019	49°49'59.729"N, 18°19'1.127"E
O20	10. 12. 2019	49°50'24.740"N,18°18'13.002"E
O21	10. 12. 2019	49°47'34.800"N,18°18'13.263"E
O22	10. 12. 2019	49°47'39.114"N, 18°17'0.756"E
O23	10. 12. 2019	49°46'49.590"N,18°17'28.353"E
O24	10. 12. 2019	49°45'52.230"N,18°17'48.157"E
O25	10. 12. 2019	49°46'11.627"N,18°18'28.635"E
O26	10. 12. 2019	49°46'6.089"N, 18°19'22.168"E



Obrázek č. 5: Schéma odběrových míst v lokalitě Třinec [51]



Obrázek č. 6: Schéma odběrových míst v lokalitě Ostrava [51]

3.1 Odběr vzorku

V rámci odběru každého vzorku byl vždy vytyčen čtverec o hraně délky 1m, v jehož středu byl proveden odběr. Vzorky byly odebrány v hloubce 10 cm pomocí plastové lopatky. Následně byly ze vzorku vyňaty hrubé nečistoty a po vytvoření směšného vzorku v rámci daného odběrového místa, bylo asi 500 g vzorku přeneseno do hermeticky uzavíratelných sáčků. [52]

3.2 Úprava vzorku

Vzorky byly umístěny do předpřipravených nádobek, vytvořených z filtračního papíru a vloženy do sušárny po dobu 3 hodin při 30°C. Po vysušení byly vzorky kvartovány a následně síťovány pomocí sít o hrubosti 2 a 0,5 mm. U takto získaných frakcí následně došlo ke stanovení sušiny, pH a k BCR extrakci. [52]

3.3 Stanovení sušiny

Jeden gram upraveného půdního vzorku byl přenesen na důkladně vysušenou a zváženou Petriho misku. Následně byl vzorek, i s Petriho miskou, zvážen na analytických vahách a umístěn do sušárny po dobu 4 hodin na 105°C. Po vysušení do konstantní hmotnosti a ochlazení byl vzorek znovu zvážen na analytických vahách. Na základě úbytku hmotnosti došlo ke stanovení sušiny.[52]

3.4 Stanovení pH

Při určování pH byly na analytických vahách naváženy 2g půdního vzorku a následně přeneseny do polyethylenové nádoby. Ke vzorku bylo přidáno 10 ml 0,01 M CaCl_2 a vzorek byl umístěn na automatickou třepačku po dobu jedné hodiny. V dalším kroku byly vzorky ponechány stát po dobu jedné hodiny, protřepány a u každého vzorku bylo změřeno pH pomocí skleněné elektrody pH metru. [52]

3.5 Stanovení mobility těžkých kovů sekvenční extrakcí BCR

Stanovení frakce vyměnitelné a frakce vodou a kyselinou rozpustné:

Do polyethylenové nádoby bylo odebráno 0,2 g půdního vzorku, k němuž bylo následně přidáno 10 ml 0,1 M kyseliny octové. Takto připravené vzorky byly ponechány na automatické třepačce po dobu 16 hodin a poté byl extrakt po oddělení v centrifugačním zařízení převeden do zkumavky a uschován v lednici. Tímto postupem byly z půdního vzorku získány rozpustné a vyměnitelné kationty a kationty vázané na karbonáty.

Stanovení frakce redukovatelné:

Do polyethylenové nádoby bylo odebráno 0,2 g půdního vzorku, k němuž bylo následně přidáno 10 ml 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ a došlo k úpravě pH na hodnotu 2 pomocí kyseliny dusičné. Takto připravené vzorky byly ponechány na automatické třepačce po dobu 16 hodin a následně byl extrakt po oddělení v centrifugačním zařízení, převeden do zkumavky a uschován v lednici. Tímto postupem byly z půdního vzorku získány podíly vázané na oxidy a hydroxidy Fe a Mn.

Stanovení frakce oxidovatelné:

Do polyethylenové nádoby bylo odebráno 0,2 g půdního vzorku, k němuž bylo následně přidáno 2,5 ml 8,8 M H_2O_2 . Takto připravené vzorky byly ponechány na automatické třepačce po dobu 1 hodiny a následně ponechány stát po dobu 1 hodiny. V dalším kroku bylo přidáno 10 ml 1 M octanu amonného a došlo k úpravě pH na hodnotu 2 pomocí kyseliny dusičné. Takto připravené vzorky byly ponechány na automatické třepačce po dobu 16 hodin a následně byl extrakt po oddělení v centrifugačním zařízení převeden do zkumavky a uschován v lednici. Tímto postupem byly z půdního vzorku získány podíly vázané na organickou hmotu a sulfidy.

Stanovení residuálního frakce:

Do speciálně uzpůsobené teflonové patrony bylo odebráno 0,5 g půdního vzorku, k němuž byly následně přidány 3 ml HCl a 9 ml HNO_3 . Patrony byly následně vloženy do mikrovlnného reaktoru, kde byly vystaveny teplotnímu programu o třech krocích (první krok: zahřívání na 200°C po dobu 15 minut, druhý krok: udržování konstantní teploty 200°C po dobu 15 minut, třetí krok: chlazení vzorku po dobu 10 minut). Vzorky byly následně převedeny do zkumavek a centrifugovány, díky čemuž došlo k oddělení extraktu od zbytkového podílu vzorku. Takto získané extrakty byly následně převedeny do zkumavek a uschovány v lednici.



Obrázek č. 7: Mikrovlnný reaktor ETHOS EASY

[53, 54]

3.6 Stanovení kationtové výměnné kapacity (KVK)

Kationtová výměnná kapacita je základní veličinou charakterizující výměnnou půdní sorpci a při výpočtech procentuálního nasycení sorpčního komplexu půdy kationty ji označujeme jako T. K zjištění této hodnoty je zapotřebí znát míru potenciální půdní hydrolytické reakce (H_a) a okamžitý obsah výměnných bazických kationtů (S).

Stanovení H_a :

Na analytických vahách byl navážen 1 g půdního vzorku a přenesen do polyethylenové vzorkovnice. Následně bylo přidáno 2,5 ml 1 M octanu amonného a vzorkovnice byly ponechány na automatické třepačce po dobu jedné hodiny. V dalším kroku byl roztok filtrován a 1,25 ml filtrátu bylo převedeno do titrační baňky, přičemž došlo k přidavku fenolftaleinu (3 kapky) a 10 ml destilované vody. Takto připravený roztok byl následně titrován do slabě růžového zbarvení pomocí 0,1 M roztoku NaOH. Na základě zjištěné spotřeby byly určeny hodnoty potenciální půdní hydrolytické reakce, dle následujícího vzorce.

$$H_a = \frac{a \cdot c \cdot f_{NaOH} \cdot K \cdot 1000}{g} \text{ [mmol/kg]}$$

(24)

Proměnná a vyjadřuje spotřebu roztoku NaOH, c koncentraci roztoku NaOH, f faktor NaOH, K korekci na octan amonný a g navážku vzorku.

Stanovení S:

Na analytických vahách bylo naváženo 0,5 g půdního vzorku a přeneseno do polyethylenové vzorkovnice. Následně bylo přidáno 5 ml 0,1 M HCl a všechny vzorkovnice byly ponechány na automatické třepače po dobu jedné hodiny. V dalším kroku byl roztok filtrován a 2,5 ml filtrátu bylo převedeno do titrační baňky, přičemž došlo k přidavku fenolftaleinu (3 kapky) a 10 ml destilované vody. Takto připravený roztok byl následně titrován do slabě růžového zbarvení pomocí roztoku 0,1 M NaOH. Na základě zjištěné spotřeby byly určeny hodnoty okamžitého obsahu výměnných bazických kationtů dle následujícího vzorce.

$$S = \frac{(a \cdot f1) - (b \cdot f2) \cdot M \cdot 1000}{g} \text{ [mmol/kg]} \quad (25)$$

Proměnná a vyjadřuje množství použité HCl, $f1$ faktor HCl, b množství spotřebovaného NaOH, $f2$ faktor NaOH, M molaritu roztoku a g navážku vzorku.

Stanovení T:

Tato hodnota vyjadřuje maximální sorpční kapacitu výměnných bazických kationtů a je rovna součtu potenciální půdní hydrolytické reakce (Ha) a okamžitého obsahu výměnných bazických kationtů (S).

$$T = Ha + S \quad (26)$$

Stanovení V:

Tato hodnota vyjadřuje procentuální stupeň nasycenosti sorpčního komplexu výměnnými kationty a jedná se o veličinu kompletně charakterizující kvalitu sorpčního komplexu daného půdního systému.

$$V = \frac{S}{T} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (27)$$

[55]

3.7 Stanovení rtuti

Ke stanovení rtuti byl použit jednoúčelový absorpční spektrometr AMA 254 (advanced mercury analyser). Tento přístroj umožňuje přímé stanovení obsahu rtuti v pevných i kapalných vzorcích, bez jejich předchozí úpravy. Zařízení využívá principu generování par kovové rtuti, jež jsou následně zachyceny na zlatém amalgátoru, čímž je zajištěna vysoká citlivost měření a nezávislost výsledků na půdní matrici.

V prvním kroku procesu měření byl otevřen přívod kyslíku. Následně bylo nastartováno zařízení AMA 254 a příslušný počítač, který disponuje programem k ovládání tohoto zařízení. Jednotlivé půdní vzorky byly naváženy a pro samotné měření umístěny do kovové lodičky, kterou bylo zapotřebí před samotným měřením vyčistit. Toto čištění spočívá v nadávkování 100 µl kohoutkové vody do lodičky a v následném spuštění programu pro čištění. Čištění bylo opakováno až do doby, kdy zařízení nezaznamenalo absorbanci měření větší než 0,003. Následně bylo provedeno slepé měření, na základě kterého byla odvozena hodnota blanku, což se provádí měřením koncentrace rtuti u prázdné lodičky, kdy hodnota naměřené rtuti nesmí přesáhnout 3 ng. V dalším kroku byly analyzovány vzorky o známé koncentraci rtuti, které se, pro kontrolu správnosti měření, oproti známé koncentraci, nesměly lišit o více jak 10%. Poté bylo nutné znovu spustit příslušný program pro čištění lodiček. Následně probíhalo měření půdních vzorků, kdy bylo vždy do kovové lodičky naváženo 50 mg pomocí analytických vah a lodička i se vzorkem byla vložena do analyzátoru, kde probíhalo měření na základě programu o předem definovaných parametrech. Jednotlivé parametry, jak pro samotné měření, tak pro měření slepého vzorku a čištění, popisuje následující tabulka. Měření každého půdního vzorku bylo provedeno vždy třikrát. Po samotném měření byl v programu spuštěn krok chlazení a bylo vyčkáno, dokud teplota pece v analyzátoru neklesne pod 100°C. Na závěr byl analyzátor a příslušný počítač vypnut a došlo k uzavření přívodu kyslíku.

Tabulka č. 9: Parametry pro nastavení AMA 254

	Sušení vzorku	Rozklad vzorku	Ustálení
Čištění	60	120	45
Blank	60	60	45
Půdní vzorek	60	150	45



Obr. č. 8: Absorpční spektrometr AMA 254 [56]

3.8 Stanovení vybraných kovů

Kovy olovo, měď, chrom, nikl, mangan a zinek byly stanovovány u extraktů residuální frakce BCR, která byla prováděna lučavkou královskou. Kovy byly analyzovány pomocí zařízení F-AAS, konkrétně zařízení ContrAA 300 Analytik Jena AG, přičemž byl při měření použit hořák o šířce 50 mm a jako zdroj záření byla použita xenonová výbojka. V prvním kroku byl zapnut počítač napojený na samotné zařízení, jakož i příslušné zařízení. Dále byl na počítači spuštěn ovládací program AspectCS a byly nastaveny parametry metody pro měření vybraných

kovů. Následně byla vytvořena kalibrační řada z předem připravených standardních roztoků, které byly připraveny tak, aby byla koncentrace měřeného kovu vždy v rozsahu dané kalibrace. Poté došlo k otevření přívodu acetylenu a vzduchu a k zažehnutí plamene. Následovalo měření blanku a kalibrační řady, čímž byla vytvořena příslušná kalibrační závislost. V dalším kroku proběhla analýza samotných vzorků, přičemž měření daného vzorku bylo vždy třikrát opakováno. V případech, kdy koncentrace měřeného vzorku překračovala rozsah kalibrace, byl daný vzorek patřičně naředěn a měření bylo opakováno.

Tabulka č. 10: Parametry pro nastavení ContrAA 300

	Vlnová délka [nm]	Výška hořáku [mm]	Průtok acetylen – vzduch [l/h]	Kalibrační rozsah [mg/l]
Pb	217,00	6	65	0 – 1,50
Cu	324,75	6	50	0 – 1,50
Cr	357,87	8	85	0 – 1,00
Ni	232,00	5	45	0 – 1,50
Mn	279,48	6	80	0 – 0,75
Zn	213,86	6	55	0 – 0,60

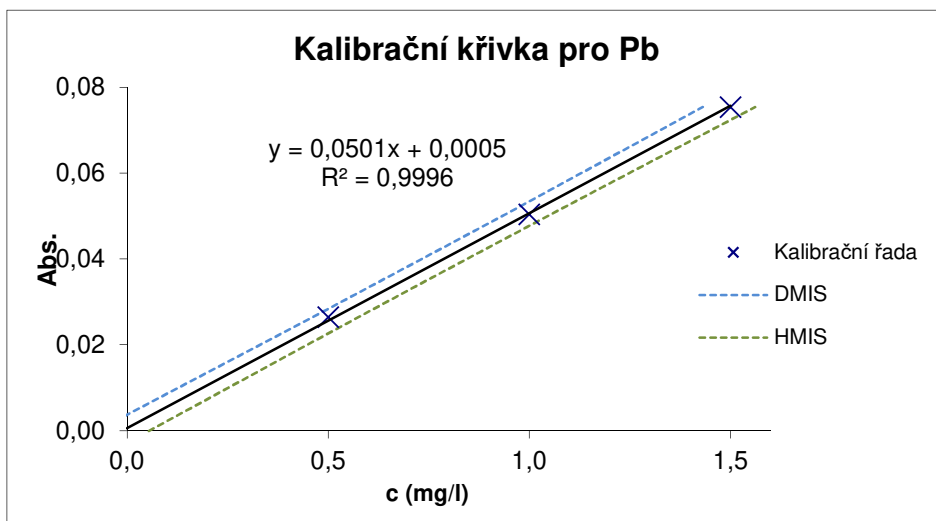


Obr. č. 9: Atomový absorpční spektrometr s atomizací plamenem (ContrAA 300)

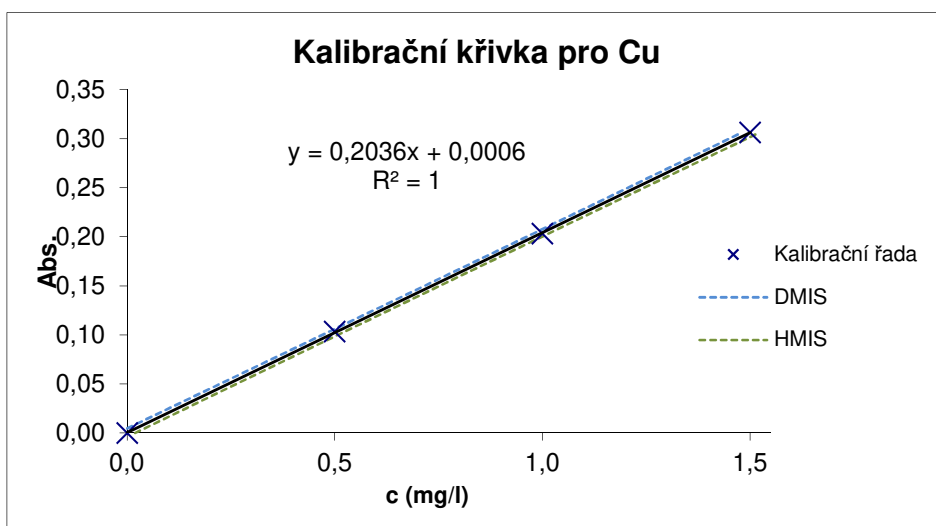
Kalibrační závislosti a meze detekce:

Tabulka č. 11: Meze detekce vybraných kovů

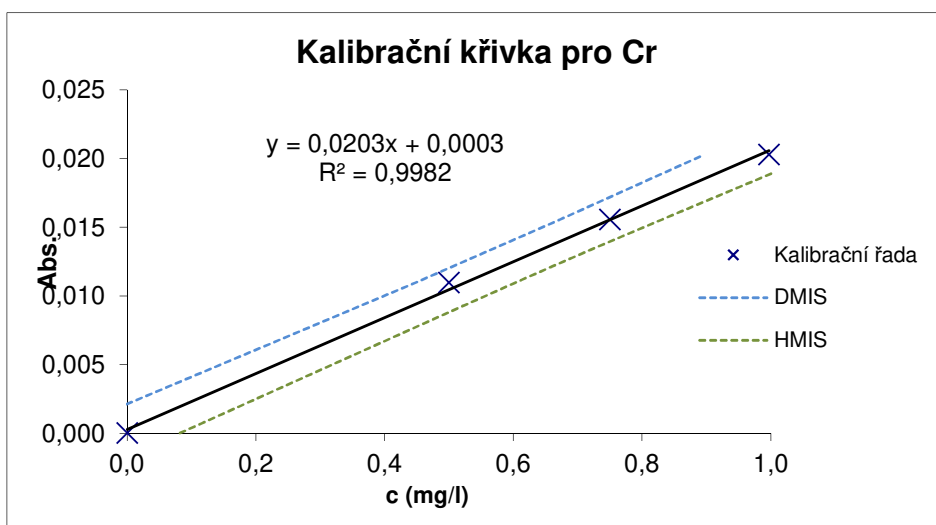
Prvek	LOD [mg/l]
Pb	0,0479
Cu	0,0155
Cr	0,0665
Ni	0,0178
Mn	0,0191
Zn	0,0232



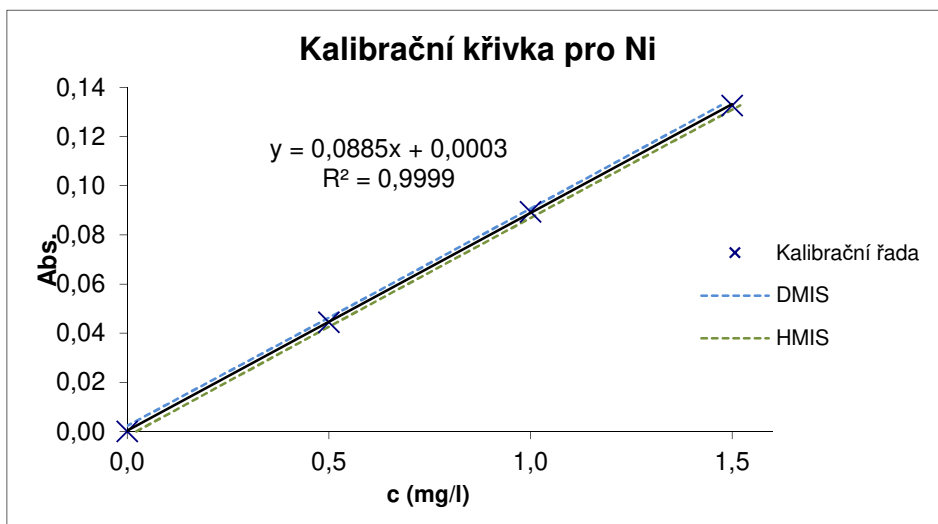
Graf č. 1: Kalibrační závislost pro Pb



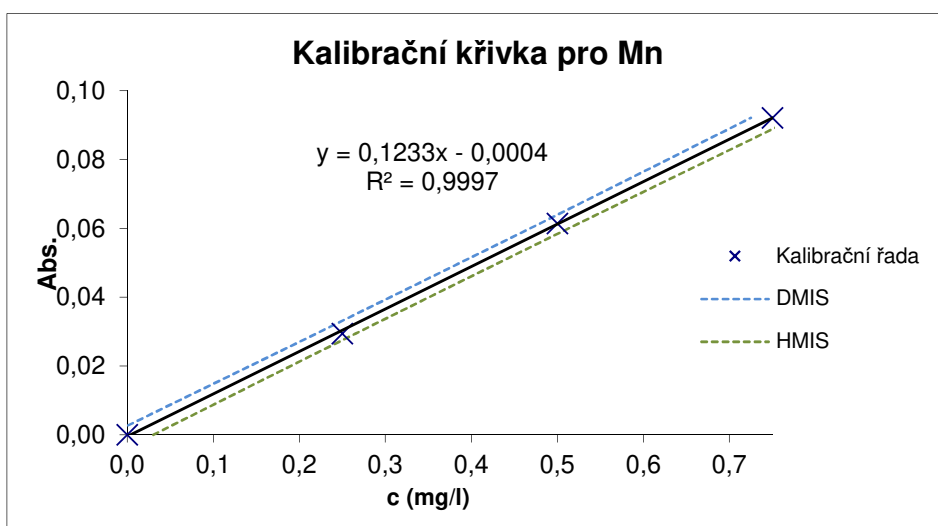
Graf č. 2: Kalibrační závislost pro Cu



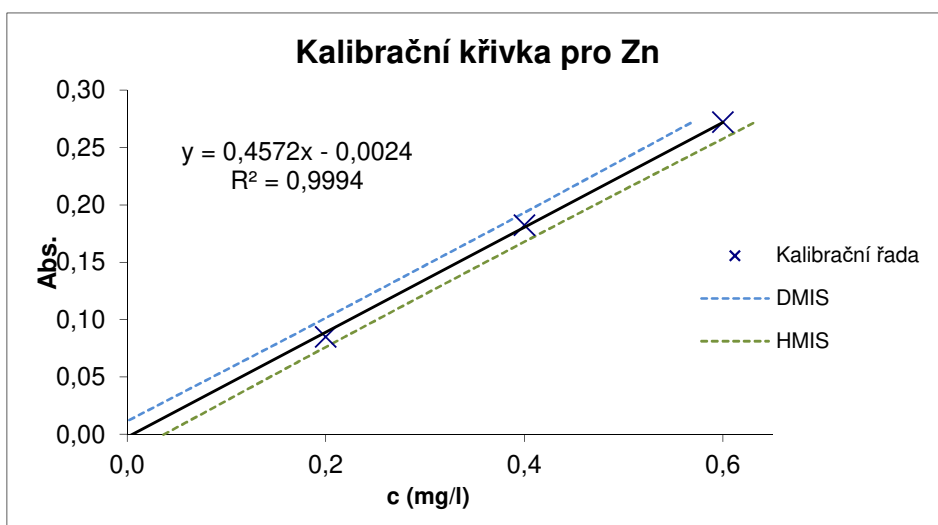
Graf č. 3: Kalibrační závislost pro Cr



Graf č. 4: Kalibrační závislost pro Ni



Graf č. 5: Kalibrační závislost pro Mn



Graf č. 6: Kalibrační závislost pro Zn

3.9 Použité chemikálie

Dihydrát chloridu vápenatého $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (min. 99 %): Penta
Peroxid vodíku H_2O_2 (29–32 %): Penta
Octan amonný $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (min. 98 %): Lach-Ner
Kyselina octová ledová CH_3COOH (min. 99,8 %): Penta
Kyselina dusičná HNO_3 (65 %): Penta
Hydroxylamin hydrochlorid $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (min. 99 %): Penta
Hydroxid sodný NaOH (min. 98 %): Lach-Ner
Kyselina chlorovodíková HCl (35 %): Penta
Kalibrační standard roztoku chromu ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
Kalibrační standard roztoku kadmia ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
Kalibrační standard roztoku manganu ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
Kalibrační standard roztoku mědi ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
Kalibrační standard roztoku niklu ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
Kalibrační standard roztoku olova ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
Kalibrační standard roztoku rtuti ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
Kalibrační standard roztoku zinku ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$): Analytica Praha
MiliQ voda
Destilovaná voda

3.10 Použité pomůcky a zařízení

AMA 254 (Altec, ČR)
ContrAA 300 (Analytik Jena AG, Německo)
Sušárna (model 500, Memmert, Německo)
Síta o hrubosti 2 mm a 0,5 mm
Analytické váhy (Denver Instrument, Německo)
Mechanické třepací zařízení (LT2)
Centrifugační zařízení
Mikropipety
pH-metr (WTW 320)
Zařízení pro přípravu ultra čisté vody (PURELAB Classic, Elga Pl 5242)
Tlaková láhev s kyslíkem (čistota 2,5; SIAD)
Tlaková láhev s acetylenem (čistota 2,6; Messer Technogas)

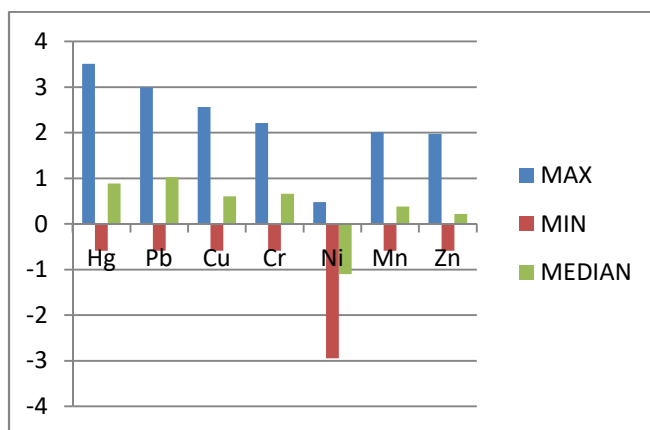
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Geoakumulační index (I_{geo})

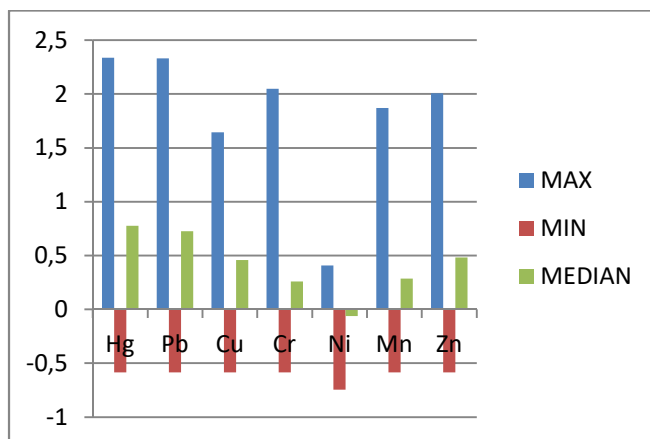
V rámci hodnocené lokality Třinec byly nejvyšší hodnoty geoakumulačního indexu vypočteny pro kovy rtuť a olovo. Ve srovnání s ostatními odběrovými místy vyčnívá odběrové místo **2** (Hg 3,51; Pb 2,99 a Cu 2,18). Hodnoty nad 3 jsou již klasifikovány jako těžce kontaminované a hodnoty v intervalu 2 - 3 jako středně až těžce kontaminované. Vysoké hodnoty pak byly zaznamenány také u míst **1** (Hg 2,21 a Pb 2,28), **14** (Mn 2,01), **19** (Pb 2,34; Cu 2,56; Cr 2,21), **20** (Pb 2,21) a **25** (Pb 2,10).

V případě lokality Ostrava patří nejvyšší hodnoty geoakumulačního indexu rovněž rtuti a olovu. K výrazněji kontaminovaným patří místa **16** (Hg 2,34), **8** (Zn 2,01), **20** (Cr 2,05) a **22** (Pb 2,33).

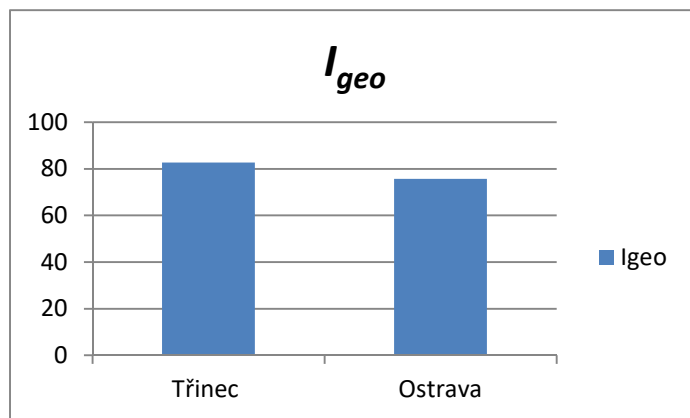
U celkového součtu hodnot I_{geo} pro všechny kovy v rámci všech odběrových míst pro danou oblast převyšuje **Třinec** (82,69) ve svých hodnotách **Ostravu** (75,67).



Graf č. 7: Hodnoty odpovídající kontaminovaným lokalitám v oblasti Třinec (I_{geo})



Graf č. 8: Hodnoty odpovídající kontaminovaným lokalitám v oblasti Ostrava (I_{geo})



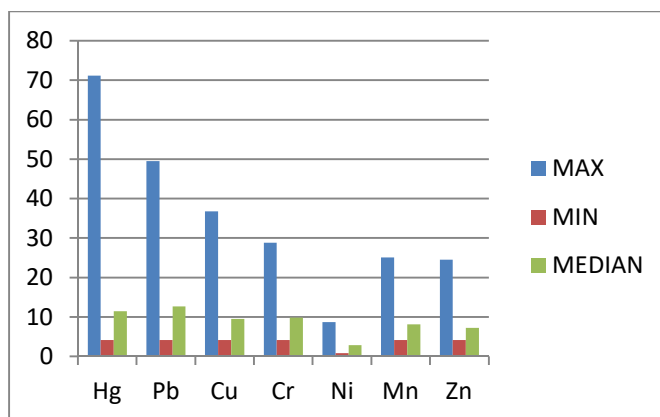
Graf č. 9: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (I_{geo})

4.2 Faktor obohacení (EF)

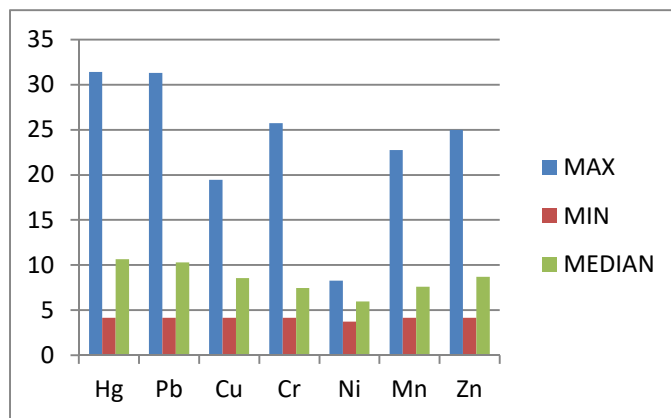
V rámci hodnocení faktrotu EF u lokality **Třinec** bylo pozorováno značné obohacení v případě kovů rtuť a olovo. Výrazně vyčnívajícím místem je opět **2**, s hodnotami Hg 71,13; Pb 49,54; Cu 28,23 a Cr 21,83, přičemž již hodnoty nad 40 odpovídají extrémně vysokému obohacení a hodnoty v intervalu 20 - 40 velmi vysokému obohacení. Vysoké hodnoty byly zaznamenány také u míst **1** (Hg 28,89; Pb 30,29), **3** (Cu 20,24), **8** (Mn 25,08), **13** (Hg 23,00; Pb 31,59; Cu 36,80; Cr 28,85; Zn 24,50), **14** (Pb 28,79; Cu 20,40), **25** (Hg 23,92; Pb 26,73).

V případě lokality **Ostrava** přísluší nejvyšší hodnoty obohacení rovněž kovům rtuť a olovo. K místům s významnější kontaminací patří **8** (Hg 22,16; Pb 20,02; Zn 25,01), **16** (Hg 31,42), **20** (Hg 20,57; Cr 25,75) a **22** (Hg 23,44; Pb 31,30; Mn 22,75).

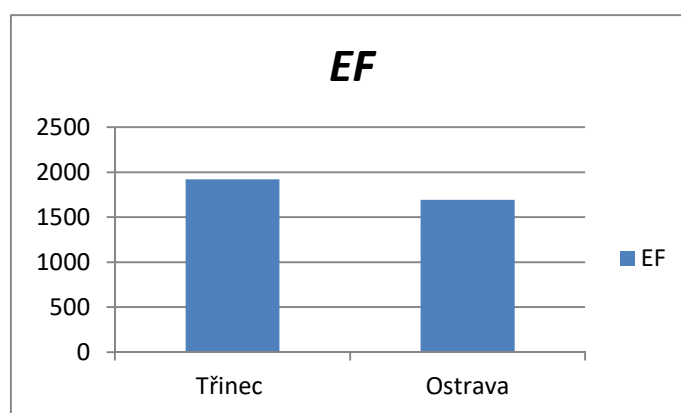
U celkového součtu hodnot EF pro všechny kovy v rámci všech odběrových míst pro danou oblast převyšuje **Třinec** (1920,09) ve svých hodnotách **Ostravu** (1691,43).



Graf č. 10: Hodnoty odpovídající kontaminovaným lokalitám v oblasti Třinec (EF)



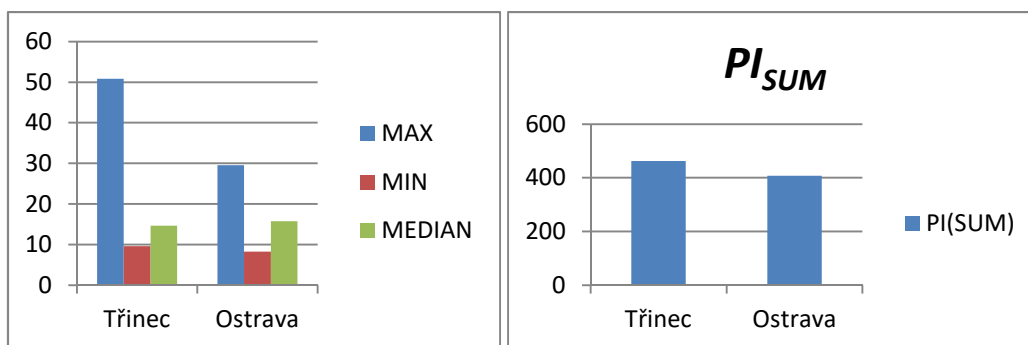
Graf č. 11: Hodnoty odpovídající kontaminovaným lokalitám v oblasti Ostrava (EF)



Graf č. 12: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (EF)

4.3 Index znečištění (PI)

Tento index byl hodnocen z hlediska součtu dílčích indexů PI všech kovů pro dané odběrové místo. V rámci lokality **Třinec** se 3 nejvyšší kontaminace projevily u míst **1** (29,69), **2** (50,85) a **13** (40,69). U lokality **Ostrava** se pak jednalo o místa **8** (29,05), **20** (24,37) a **22** (29,51). Celkový součet všech hodnot sumárních PI pro danou lokalitu byl vyšší u **Třince** (462,65) než u **Ostravy** (407,55).

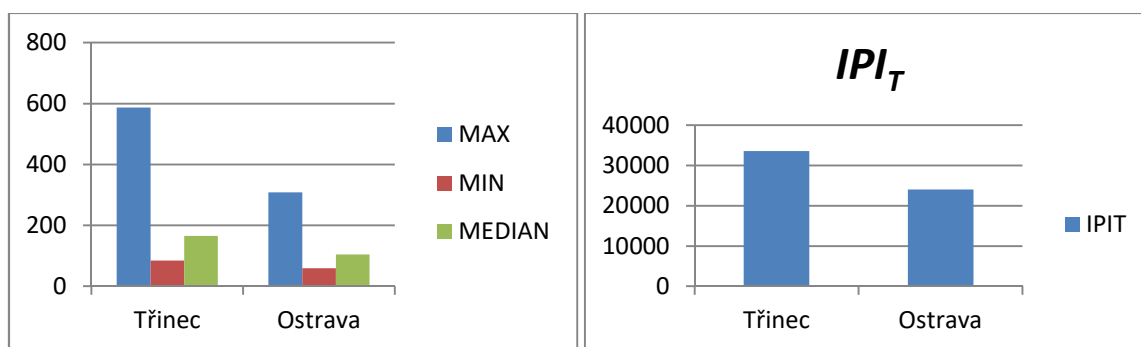


Graf č. 13: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (PI_{sum})

Graf č. 14: Srovnání celkové kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (PI_{sum})

4.4 Index prahového znečištění (IPI_T)

V rámci hodnocení indexu prahového znečištění u lokality **Třinec** se 3 nejvyšší kontaminace projeví u míst **8** (586,92), **13** (381,89) a **23** (447,83). U lokality **Ostrava** se pak jednalo o místa **8** (176,82), **9** (184,58) a **22** (308,23). Celkový součet všech hodnot IPI_T pro danou lokalitu byl vyšší u **Třince** (33 568,45) než u **Ostravy** (24 058,92).

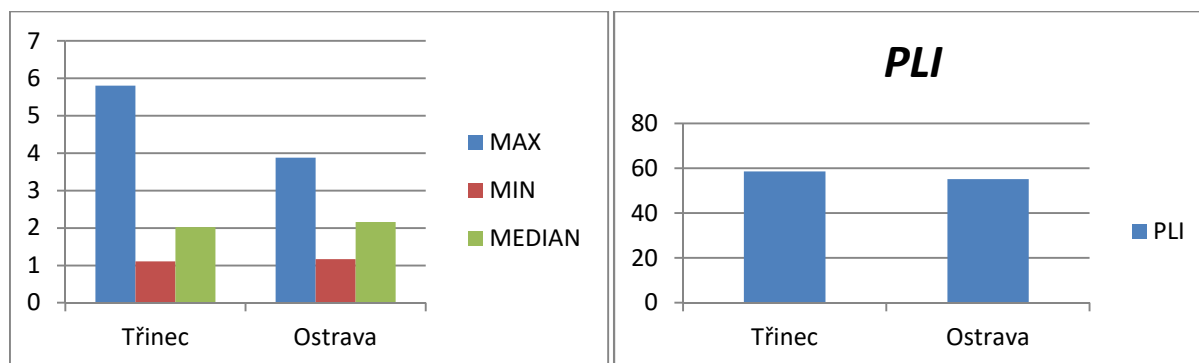


Graf č. 15: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (IPI_T)

Graf č. 16: Srovnání celkové kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (IPI_T)

4.5 Index celkového zatížení znečištěním (PLI)

V rámci hodnocení celkového zatížení znečištěním se u lokality **Třinec** projeví 3 nejvyšší kontaminace u míst **1** (3,65), **2** (5,80) a **13** (5,09). U lokality **Ostrava** se jedná o místa **8** (3,88), **20** (3,10) a **22** (3,67). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad 5 klasifikovány jako velmi vysoké znečištění a hodnoty v rozmezí 4 - 5 jako vysoké znečištění. U celkového součtu všech hodnot PLI pro danou lokalitu převyšuje **Třinec** (58,65) ve svých hodnotách **Ostravu** (55,16).

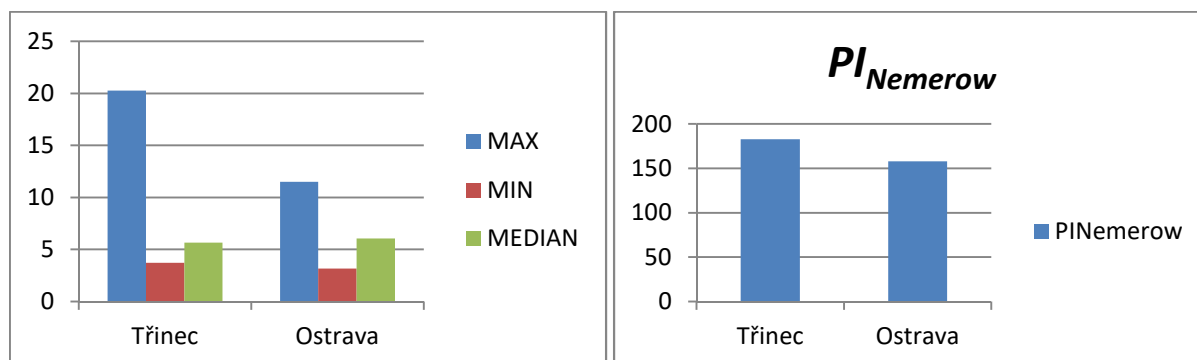


Graf č. 17: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (PLI)

Graf č. 18: Srovnání celkové kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (PLI)

4.6 Index znečištění Nemerow ($PI_{Nemerow}$)

V rámci hodnocení indexu znečištění Nemerow se u lokality **Třinec** projevily 3 nejvyšší kontaminace u míst **1** (11,56), **2** (20,28) a **13** (15,74). U lokality **Ostrava** se jedná o místa **8** (11,22), **20** (9,49) a **22** (11,51). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad 3 klasifikovány jako těžké znečištění a hodnoty v intervalu 2 - 3 jako průměrné znečištění. Celkovému srovnání v součtu hodnot $PI_{Nemerow}$ pro všechna místa v rámci dané lokality vévodí **Třinec** (182,96) oproti **Ostravě** (157,92).

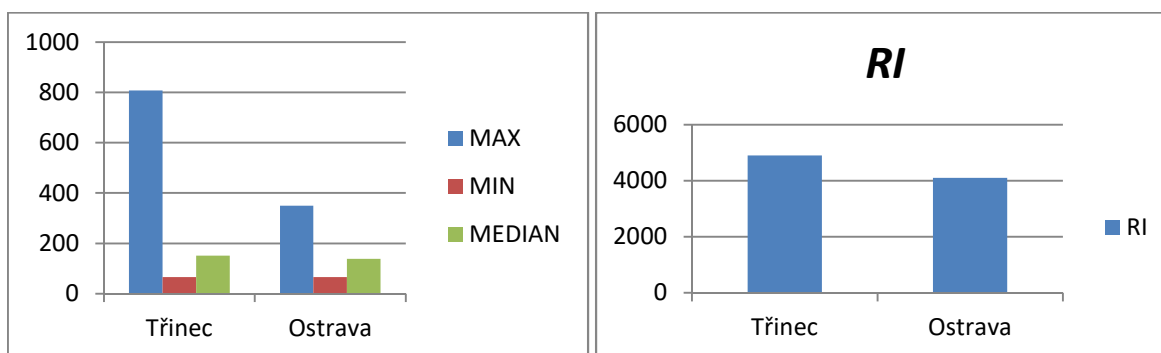


Graf č. 19: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava ($PI_{Nemerow}$)

Graf č. 20: Srovnání celkové kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava ($PI_{Nemerow}$)

4.7 Ekologické riziko (RI)

V rámci hodnocení ekologického rizika pro lokalitu **Třinec** se nejvyšší kontaminace projevily u míst **1** (357,86), **2** (807,80), **13** (334,77), **14** (240,03), **20** (222,37) a **25** (283,41). U lokality **Ostrava** se jedná o místa **8** (285,72), **9** (202,61), **15** (216,50), **16** (349,48), **20** (256,31) a **22** (298,53). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad 400 klasifikovány jako velmi vysoké ekologické riziko a hodnoty v rozmezí 200 - 400 jako značné ekologické riziko. U celkového součtu všech hodnot RI v rámci dané lokality převyšuje **Třinec** (4903,10) ve svých hodnotách **Ostravu** (4101,76).

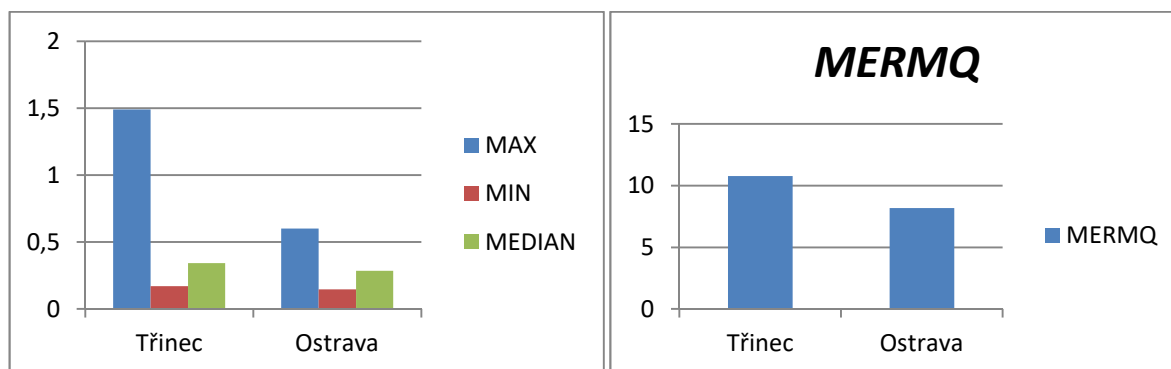


Graf č. 21: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (RI)

Graf č. 22: Srovnání celkové kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (RI)

4.8 Pravděpodobnost toxicity (*MERMQ*)

V rámci hodnocení pravděpodobnosti toxicity pro lokalitu **Třinec** se nejvyšší kontaminace projevily u míst **1** (0,74), **2** (1,49), **13** (0,80), **14** (0,54) a **25** (0,55). U lokality **Ostrava**, se jedná o místa **8** (0,58), **16** (0,60) a **22** (0,55). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad 1,5 klasifikovány jako velmi vysoká pravděpodobnost toxicity a hodnoty v rozmezí 0,5 - 1,5 jako střední až vysoká pravděpodobnost toxicity. Celkovému srovnání v součtu hodnot *MERMQ* pro všechna místa v rámci dané lokality vévodí **Třinec** (10,78) oproti **Ostravě** (8,19).

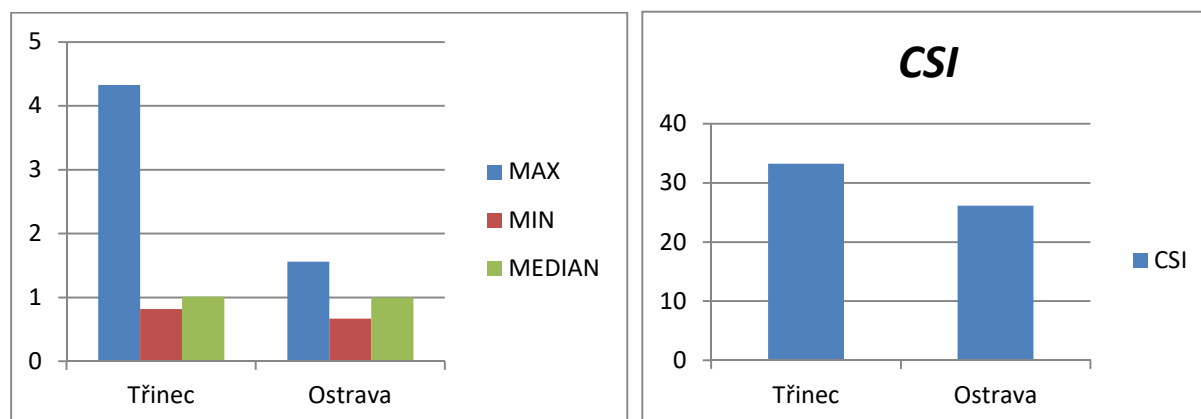


Graf č. 23: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (*MERMQ*)

Graf č. 24: Srovnání celkové kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (*MERMQ*)

4.9 Kontaminační bezpečnostní index (*CSI*)

V rámci hodnocení kontaminačního bezpečnostního indexu pro lokalitu **Třinec** se nejvyšší kontaminace projevily u míst **1** (1,98), **2** (4,33), **13** (2,34), **14** (1,64) a **25** (1,49). U lokality **Ostrava** se jedná o místa **8** (1,56), **16** (1,43), **20** (1,27) a **22** (1,49). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad 5 klasifikovány jako extrémně vysoká závažnost, hodnoty v rozmezí 4 - 5 jako velmi vysoká závažnost a hodnoty v intervalu 3 - 4 jako vysoká závažnost. U celkového součtu všech hodnot *CSI* v rámci dané lokality převyšuje **Třinec** (33,25) svými hodnotami lokalitu **Ostrava** (26,14).

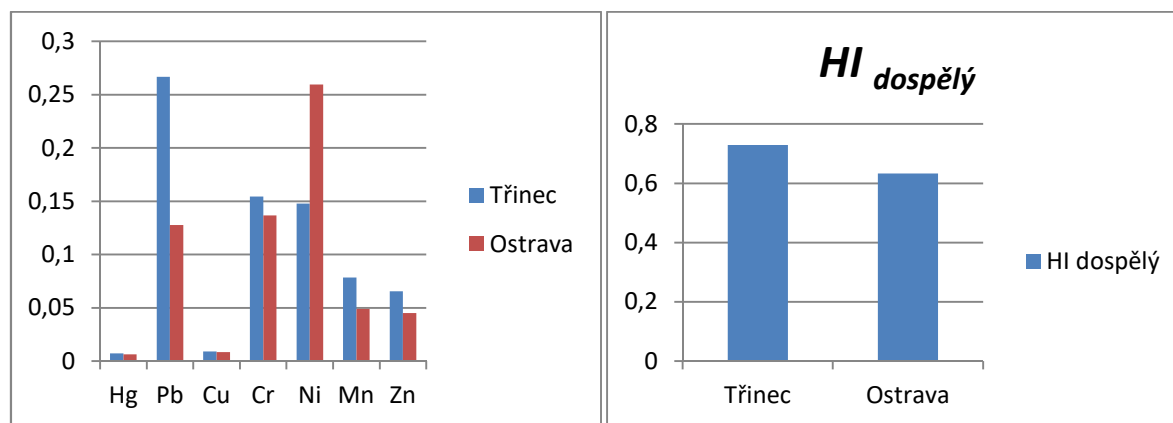


Graf č. 25: Srovnání kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (*CSI*)

Graf č. 26: Srovnání celkové kontaminace v lokalitách Třinec a Ostrava (*CSI*)

4.10 Kvocient nebezpečí HQ a Index nebezpečí HI (dospělý)

V rámci hodnocení kvocientu nebezpečí dospělého organismu pro lokalitu **Třinec** se nejvyšší hodnoty projeví u kovů **Pb** (0,27), **Cr** (0,16) a **Ni** (0,15). U lokality **Ostrava** se jedná taktéž o kovy **Pb** (0,13), **Cr** (0,14) a **Ni** (0,26). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad 1 klasifikovány jako očekávaný výskyt nepříznivých účinků, přičemž tyto účinky sílí se zvyšující se hodnotou. Celkovému srovnání v součtu hodnot HI pro všechny kovy dané lokality vévodí **Třinec** (0,73) oproti **Ostravě** (0,63).

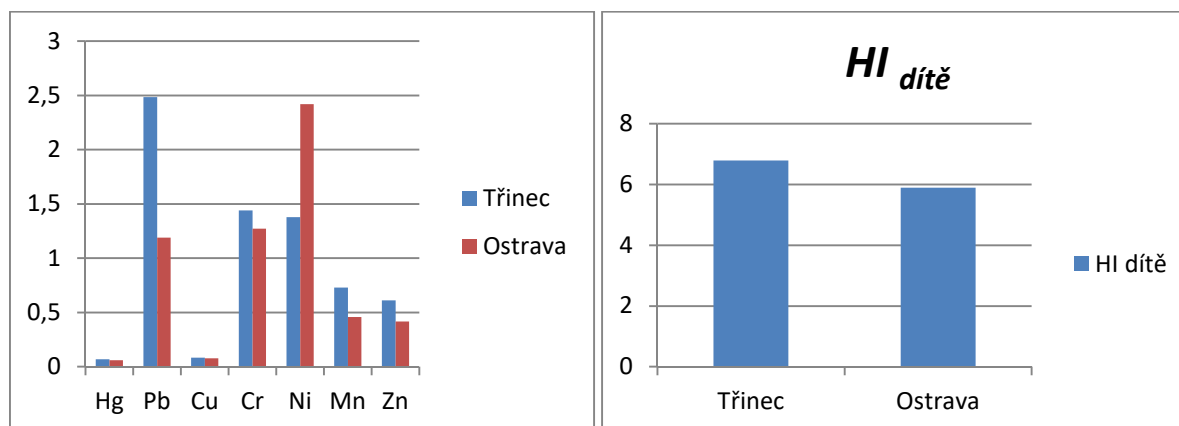


Graf č. 27: Srovnání kvocientů nebezpečí pro vybrané kovy v lokalitách Třinec a Ostrava ($HQ_{dospělý}$)

Graf č. 28: Srovnání indexů nebezpečí v lokalitách Třinec a Ostrava ($HI_{dospělý}$)

4.11 Kvocient nebezpečí HQ a Index nebezpečí HI (dítě)

V rámci hodnocení kvocientu nebezpečí dětského organismu pro lokalitu **Třinec** se nejvyšší hodnoty projeví u kovů **Pb** (2,49), **Cr** (1,44) a **Ni** (1,38). U lokality **Ostrava** se jedná taktéž o kovy **Pb** (1,19), **Cr** (1,27) a **Ni** (2,42). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad 1 klasifikovány jako očekávaný výskyt nepříznivých účinků, přičemž tyto účinky sílí se zvyšující se hodnotou. Celkovému srovnání v součtu hodnot HI pro všechny kovy dané lokality vévodí **Třinec** (6,79) oproti **Ostravě** (5,89).

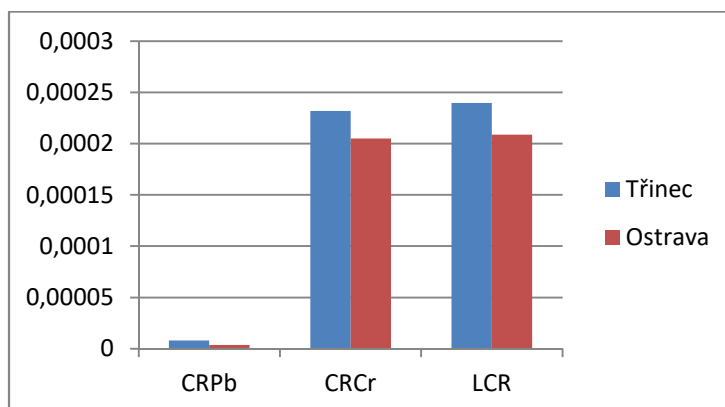


Graf č. 29: Srovnání kvocientů nebezpečí pro vybrané kovy v lokalitách Třinec a Ostrava ($HQ_{dítě}$)

Graf č. 30: Srovnání indexů nebezpečí v lokalitách Třinec a Ostrava ($HI_{dítě}$)

4.12 Karcinogenní rizika CR a celkové karcinogenní riziko LCR (dospělý)

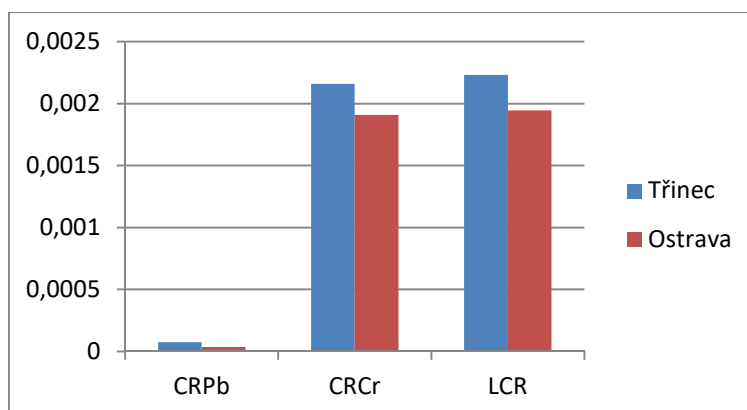
V rámci hodnocení karcinogenních rizik dospělého organismu pro lokalitu **Třinec** disponují potenciálním karcinogenním působením kovy olovo a chrom s hodnotami CR: **Pb** ($7,9 \cdot 10^{-6}$) a **Cr** ($2,3 \cdot 10^{-4}$). U lokality **Ostrava** se jedná taktéž o olovo a chrom s hodnotami CR: **Pb** ($7,4 \cdot 10^{-6}$), **Cr** ($2,0 \cdot 10^{-4}$). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad $1 \cdot 10^{-4}$ klasifikovány jako vysoké riziko pro rozvoj rakoviny a hodnoty mezi $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ jako existující, avšak přijatelná rizika. Celkové karcinogenní riziko LCR činí pro lokalitu **Třinec** $2,4 \cdot 10^{-4}$ a lokalitu **Ostrava** $2,1 \cdot 10^{-4}$, což u obou lokalit odpovídá vysokému karcinogennímu riziku.



Graf č. 31: Srovnání karcinogenních rizik vybraných kovů a celkového karcinogenního rizika v lokalitách Třinec a Ostrava ($CR_{dospělý}$, $LCR_{dospělý}$)

4.13 Karcinogenní rizika CR a celkové karcinogenní riziko LCR (dítě)

V rámci hodnocení karcinogenních rizik dětského organismu pro lokalitu **Třinec** disponují potenciálním karcinogenním působením kovy olovo a chrom s hodnotami CR: **Pb** ($0,7 \cdot 10^{-4}$) a **Cr** ($21,6 \cdot 10^{-4}$). U lokality **Ostrava** se jedná taktéž o olovo a chrom s hodnotami CR: **Pb** ($0,4 \cdot 10^{-4}$), **Cr** ($19,1 \cdot 10^{-4}$). Při tomto hodnocení jsou hodnoty nad $1 \cdot 10^{-4}$ klasifikovány jako vysoké riziko pro rozvoj rakoviny a hodnoty mezi $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ jako existující, avšak přijatelná rizika. Celkové karcinogenní riziko LCR činí pro lokalitu **Třinec** $22,3 \cdot 10^{-4}$ a lokalitu **Ostrava** $19,4 \cdot 10^{-4}$, což u obou lokalit odpovídá vysokému karcinogennímu riziku.



Graf č. 32: Srovnání karcinogenních rizika vybraných kovů a celkového karcinogenního rizika v lokalitách Třinec a Ostrava ($CR_{dítě}$, $LCR_{dítě}$)

4.14 BCR

Při analýze kadmia v extraktu lučavky královské a celého spektra vybraných těžkých kovů ve zbylých extraktech BCR, se vyextrahovaná množství kovů prokázala jako nedostačující pro posouzení, s ohledem na citlivost techniky F-AAS.

5 ZÁVĚR

Předmětem této diplomové práce bylo zmapovat znečištění těžkými kovy v okolí hutních podniků v lokalitách Třinec a Ostrava pomocí indexů pro hodnocení půd. Posouzení probíhalo jak z hlediska obohacení jednotlivých těžkých kovů na vybraných odběrových místech, tak z hlediska jejich celkového působení na půdní vlastnosti a lidský organismus.

Z hlediska geoakumulačního indexu byla vyhodnocena jako nejvíce obohacená místa T1, T2, T14, T19, T20, T25, O16, O8, O20 a O22. Mezi kovy, u kterých se projevily nejvyšší hodnoty akumulace, patří u obou lokalit rtuť a olovo. Nejrizikovějším místem se pak jeví T2, kde se hodnota rtuti nachází již v kategorii těžké kontaminace a hodnota olova je v tomto místě jen velmi těsně pod hranicí této kategorie. Zbýlá zmíněná místa spadají do kategorie střední až těžká kontaminace. U celkového srovnání v součtu všech hodnot v rámci dané lokality převyšuje Třinec lokalitu Ostrava.

Hodnocení na základě faktoru obohacení prokázalo jako nejvíce obohacená místa T1, T2, T3, T8, T13, T14, T25, O8, O16, O20 a O22. Mezi kovy, u kterých se objevila nejvyšší míra obohacení, patří v rámci obou lokalit opět rtuť a olovo. Nejvyšším obohacením disponuje místo T2, u kterého se rtuť i olovo nacházejí v kategorii extrémně vysokého obohacení, přičemž zejména rtuť hranici této kategorie převyšuje téměř dvojnásobně. Další zmíněná odběrová místa spadají do kategorie velmi vysokého obohacení, v rámci kterých vyčnívají zejména místa T1 a T13. Při porovnání celkového obohacení obou zkoumaných lokalit opět převyšuje Třinec lokalitu Ostrava.

Při aplikaci indexu znečištění byly dané lokality posuzovány na základě součtu indexů znečištění jednotlivých kovů pro dané odběrové místo. Nejvyššími kontaminacemi se projevila místa T1, T2, T3, O8, O20 a O22. Podstatně vyšší hodnoty oproti zbytku zkoumaných míst byly zaznamenány u místa T2, které následuje místo T13. Celkovému srovnání v součtu všech hodnot i zde vévodí Třinecká lokalita.

Posouzení v rámci indexu znečištění IPI_T , vyhodnotilo jako nejvíce kontaminovaná místa T8, T13, T23, O8, O9 a O22. Toto hodnocení je oproti sumárnímu indexu znečištění vztahováno k tabelovaným limitním hodnotám a vyjadřuje tudíž objektivní hodnotu znečištění, která není vázána k lokálním hodnotám pozadí. Při srovnání obou lokalit převyšují všechna zmíněná místa v lokalitě Třinec lokalitu Ostrava a celkovému součtu hodnot rovněž významně vévodí lokalita Třinec.

Indexy znečištění PLI a $PI_{Nemerow}$ vyhodnotily jako nejvíce kontaminovaná odběrová místa T1, T2, T13, O8, O20 a O22. Výrazně převyšující kontaminace byly zaznamenány u míst T2 a T13, u kterých spadají vypočtené hodnoty PLI do kategorie velmi vysokého znečištění a zbylé hodnoty do kategorie vysokého znečištění. Celkové srovnání v součtu hodnot obou lokalit je poměrně vyrovnané, s mírným vedením lokality Třinec. U indexu $PI_{Nemerow}$ jsou hodnoty pro všechna zmíněná místa klasifikovány jako těžké znečištění s výrazným přesahem hraniční hodnoty. Při celkovém srovnání lokalit Třinec a Ostrava opět vévodí lokalita Třinec.

Z hlediska hodnocení ekologického rizika byla jako nejnebezpečnější odběrová místa vypočtena T1, T2, T13, T14, T20, T25, O8, O9, O15, O16, O20 a O22. Do kategorie velmi vysokého rizika spadá jen odběrové místo T2, které ale proti ostatním disponuje více než dvojnásobnou hodnotou hraniční hodnoty této kategorie. Ostatní místa spadají do skupiny se značným rizikem, kde svými hodnotami vyčnívají místa T1, T13 a O16. U celkového součtu hodnot všech odběrových míst v rámci dané lokality i zde Třinec převyšuje lokalitu Ostrava.

Hodnocení pravděpodobnosti toxicity poukázalo na nejvyšší kontaminace u míst T1, T2, T13, T14, T25, O8, O16 a O22. Všechna odběrová místa spadají v rámci tohoto hodnocení do kategorie střední až vysoké pravděpodobnosti toxicity, přičemž velmi blízko hraniční hodnoty s kategorií velmi vysoké pravděpodobnosti se nachází odběrové místo T2. V celkovém srovnání součtu hodnot obou lokalit byla zaznamenána vyšší míra pravděpodobnosti toxicity v Třinecké lokalitě.

Z hlediska kontaminačního bezpečnostního indexu se jako nejnebezpečnější odběrová místa prokázala T1, T2, T13, T14, T25, O8, O16, O20 a O22. Nejvyšší hodnoty byly zaznamenány u odběrového místa T2, které přísluší kategorii velmi vysoká závažnost, následované místem T13 s kategorií střední závažnosti. Ostatním zmíněným odběrovým místům přísluší kategorie nízká až střední závažnost a nízká závažnost. U celkového srovnání v součtu všech hodnot v rámci dané lokality Třinec převyšuje lokalitu Ostrava.

Při hodnocení kvocientu nebezpečí byly nejvyšší míry nebezpečnosti vypočítány pro kovy olovo, chrom a nikl, a to jak v případě Třinecké, tak Ostravské lokality. U dospělého organismu byly nejvyšší hodnoty vypočteny pro olovo u Třinecké lokality a pro nikl u Ostravské lokality, kdy však obě hodnoty dosahují jen asi čtvrtiny hraniční hodnoty prokázaného rizika. V případě dětského organismu ale převyšují všechna zmíněná místa tuto hraniční hodnotu a v případě olova u Třinecké lokality a niklu u Ostravské lokality se tyto hodnoty pohybují okolo 2,5 násobku hraniční hodnoty. Ve srovnání celkového indexu nebezpečí opět vévodí Třinecká lokalita.

V rámci posouzení karcinogenního rizika byly u obou lokalit vypočteny hodnoty pro chrom a olovo, přičemž riziko chromu jednoznačně převyšuje riziko olova. U dospělých jedinců byla rizika spojená s působením olova klasifikována jako přijatelná, zatímco v případě chromu se jedná o vysoká rizika pro rozvoj rakoviny. U dětského organismu byla rizika obou kovů v rámci obou lokalit klasifikována jako vysoká, přičemž v případě chromu se hodnoty pohybují okolo dvacetinásobku hraniční hodnoty pro tato rizika. V posouzení kombinovaného karcinogenního rizika opět převyšuje Třinecká lokalita tu Ostravskou.

Hodnocení lokalit Třinec a Ostrava bylo provedeno z velmi komplexního hlediska, k čemuž byla použita kombinace jedenácti indexů znečištění pro hodnocení půd. Každý index svou specifickou formou analyzoval míru půdní kontaminace těžkými kovy a soubor všech těchto výsledků následně poskytl objektivní pohled na současnou kvalitu života, a to z hlediska možných zdravotních rizik v těchto exponovaných oblastech.

Výsledky všech indexů pro hodnocení půd jednoznačně vypovídají o vysoké závažnosti kontaminace v rámci obou zkoumaných lokalit a mezi nejvíce alarmující u většiny odběrových míst patří zejména rizika spojená s vysokým karcinogenním působením vůči dětským organismům.

Život v lokalitách Třinec a Ostrava se z dlouhodobé perspektivy jeví jako značně rizikový a jedná se tak o problém, který by měly příslušné státní i samosprávné orgány řešit s co možná nejvyšší urgencí.

6 CITACE

- [1] PAN, L., et al. A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25.2: 1055-1069.
- [2] HADI, N. S. Potential health risk assessment for soil and air heavy metal contamination in Baghdad city. *Technology*, 2017, 8.2: 236-251.
- [3] TEPANOSYAN, G., et al. Human health risk assessment and riskiest heavy metal origin identification in urban soils of Yerevan, Armenia. *Chemosphere*, 2017, 184: 1230-1240.
- [4] QING, X.; YUTONG, Z.; SHENGGAO, L. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2015, 120: 377-385.
- [5] IWEGBUE, C. M.; MARTINCIGH, B. S. Ecological and human health risks arising from exposure to metals in urban soils under different land use in Nigeria. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25.13: 12373-12390.
- [6] GAŚSIOREK, M., et al. Comprehensive assessment of heavy metal pollution in topsoil of historical urban park on an example of the Planty Park in Krakow (Poland). *Chemosphere*, 2017, 179: 148-158.
- [7] YAN, C., et al. Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 60.7: 1469-1479.
- [8] LI, Z., et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the total environment*, 2014, 468: 843-853.
- [9] DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H., et al. Potential Ecological Risk and Human Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Industrial Affected Soils by Coal Mining and Metallurgy in Ostrava, Czech Republic. *International journal of environmental research and public health*, 2019, 16.22: 4495.
- [10] CHEN, H., et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the total environment*, 2015, 512: 143-153.
- [11] JIANG, Y., et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. *Chemosphere*, 2017, 168: 1658-1668.
- [12] LIANG, Z., et al. Assessment of metal pollution, its potential health risks, and origin in different land use types in Zhuhai City, China. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2019, 76.2: 295-307.
- [13] WU, S., et al. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. *Journal of geochemical exploration*, 2015, 148: 71-78.

- [14] YANG, Q., et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment. *Science of the total environment*, 2018, 642: 690-700.
- [15] ZHONG, L., et al. Assessment of heavy metals contamination of paddy soil in Xiangyin county, China. *Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world, Brisbane, Australia*, 2010. p. 17-20.
- [16] DORNE, J. L., et al. Human risk assessment of heavy metals: principles and applications. *Met Ions Life Sci*, 2011, 8.4: 27-60.
- [17] DIAMI, S. M.; KUSIN, F. M.; MADZIN, Z. Potential ecological and human health risks of heavy metals in surface soils associated with iron ore mining in Pahang, Malaysia. *Environmental science and pollution research*, 2016, 23.20: 21086-21097.
- [18] HU, B., et al. Assessment of the potential health risks of heavy metals in soils in a coastal industrial region of the Yangtze River Delta. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24.24: 19816-19826.
- [19] RENWICK, A. G. Structure-based thresholds of toxicological concern - guidance for application to substances present at low levels in the diet. *Toxicology and applied pharmacology*, 2005, 207.2: 585-591.
- [20] HERRMAN, J. L.; YOUNES, M. Background to the adi/tdi/ptwi. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1999, 30.2: S109-S113.
- [21] GRŽETIĆ, I.; GHARIANI, A. R. H. Potential health risk assessment for soil heavy metal contamination in the central zone of Belgrade (Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2008, 73.8-9: 923-934.
- [22] JÄRUP, L.; ÅKESSON, A.. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and applied pharmacology*, 2009, 238.3: 201-208.
- [23] JÄRUP, L. Cadmium overload and toxicity. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 2002, 17.suppl_2: 35-39.
- [24] GOERING, P. L.; WAALKES, M. P.; KLAASSEN, C. D. Toxicology of cadmium. *Toxicology of metals*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1995. p. 189-214.
- [25] DÖKMECI, H.; ÖNGEN, A.; DAĞDEVIREN, Ş. Environmental toxicity of cadmium and health effect. *Journal of environmental protection and ecology*. 2009.
- [26] GOYER, R. A. Lead toxicity: current concerns. *Environmental health perspectives*, 1993, 100: 177-187.
- [27] GIDLOW, D. A. Lead toxicity. *Occupational medicine*, 2004, 54.2: 76-81.
- [28] ZAHIR, F., et al. Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental toxicology and pharmacology*, 2005, 20.2: 351-360.

- [29] BERNHOFT, R. A. Mercury toxicity and treatment: a review of the literature. *Journal of environmental and public health*, 2012, 2012.
- [30] GUILARTE, T. R.; GONZALES, K. K. Manganese-induced parkinsonism is not idiopathic Parkinson's disease: environmental and genetic evidence. *Toxicological Sciences*, 2015, 146.2: 204-212.
- [31] KWAKYE, G. F., et al. Manganese-induced parkinsonism and Parkinson's disease: shared and distinguishable features. *International journal of environmental research and public health*, 2015, 12.7: 7519-7540.
- [32] PERES, T. V., et al. Manganese-induced neurotoxicity: a review of its behavioral consequences and neuroprotective strategies. *BMC Pharmacology and Toxicology*, 2016, 17.1: 57.
- [33] JOHNSON, A. R., et al. High dose zinc increases hospital admissions due to genitourinary complications. *The Journal of urology*, 2007, 177.2: 639-643.
- [34] FOSMIRE, G. J. Zinc toxicity. *The American journal of clinical nutrition*, 1990, 51.2: 225-227.
- [35] EMSLEY, J. Nature's building blocks: an AZ guide to the elements. *Oxford University Press*, 2011.
- [36] DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical reviews in oncology/hematology*, 2002, 42.1: 35-56.
- [37] COOGAN, T. P., et al. Toxicity and carcinogenicity of nickel compounds. *CRC Critical reviews in toxicology*, 1989, 19.4: 341-384.
- [38] STELLMAN, J. M. Encyclopaedia of occupational health and safety. *International Labour Organization*, 1998.
- [39] DAYAN, A. D.; PAINE, A. J. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Human & experimental toxicology*, 2001, 20.9: 439-451.
- [40] KATZ, S. A.; SALEM, H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. *Journal of Applied Toxicology*, 1993, 13.3: 217-224.
- [41] COSTA, M.; KLEIN, C. B. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Critical reviews in toxicology*, 2006, 36.2: 155-163.
- [42] BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Copper. *Journal of toxicology: clinical Toxicology*, 1999, 37.2: 217-230.
- [43] DORSEY, A.; INGERMAN, Lisa. Toxicological profile for copper. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* 2004.

- [44] *Ostrava.cz* [online]. Dostupné z: <<https://www.ostrava.cz/cs>>
- [45] *VMG* [online]. Dostupné z: <<https://www.vitkovice.cz/>>
- [46] *Liberty Ostrava a.s.* [online]. Dostupné z: <<https://www.libertyostrava.cz/>>
- [47] *Euro.cz* [online]. Dostupné z: <<https://www.euro.cz/>>
- [48] *Statutární město Třinec* [online]. Dostupné z: <<https://www.trinecko.cz/index.asp>>
- [49] *Třinecké Železářny - Moravia Steel* [online]. Dostupné z: <<https://www.trz.cz/clanky/8/historie>>
- [50] DOŠKÁŘOVÁ, Š. Validace metod v laboratořích OHS Karviná. *Zajištění kvality analytických výsledků: Sborník přednášek za seminářů. Český Těšín: THETA, 2002, 303.*
- [51] *Mapy.cz* [online]. Dostupné z: <<https://mapy.cz/>>
- [52] ZBÍRAL, J., et al. Analýza půd. *Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2002.*
- [53] BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. B.; IBAR, H.. Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants. *Environmental monitoring and assessment, 2011, 175.1-4: 303-314.*
- [54] SUNGUR, Ali, et al. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method. *Environmental Earth Sciences, 2014, 72.9: 3293-3305.*
- [55] REJŠEK, K. Lesnická pedologie: cvičení. *Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 1999.*
- [56] *Symalab.fr* [online]. Dostupné z: <<https://www.symalab.fr/>>

7 SEZNAM PŘÍLOH A PŘÍLOHY

Příloha č. 1:

Hodnoty sušiny, hodnoty procentuálního stupně nasycenosti sorpčního komplexu výměnnými kationty (V), hodnoty KVK, hodnoty pH a hodnoty naměřených koncentrací vybraných kovů pro lokalitu Třinec (viz str. 54)

Příloha č. 2:

Hodnoty sušiny, hodnoty procentuálního stupně nasycenosti sorpčního komplexu výměnnými kationty (V), hodnoty KVK, hodnoty pH a hodnoty naměřených koncentrací vybraných kovů pro lokalitu Ostrava (viz str. 55)

Příloha č. 1:

Hodnoty sušiny, hodnoty procentuálního stupně nasycenosti sorpčního komplexu výměnnými kationty (V), hodnoty KVK, hodnoty pH a hodnoty naměřených koncentrací vybraných kovů pro lokalitu Třinec

Oblast	Sušina [%]	V (%)	KVK (T) [mol/kg]	pH	(mg/kg)						
					Hg ⁺	Pb	Cu	Cr	Ni	Mn	Zn
T1	83,46802	59,00891	256,26	7,19	0,4121	162,0	49,4	58,0	14,7	1 396,0	254,0
T2	82,07896	50,47490	352,79	7,06	1,0146	265,0	72,1	74,7	25,7	2 101,0	329,0
T3	86,10945	64,73973	297,76	7,33	0,1692	71,2	51,7	39,1	17,4	870,0	254,0
T4	89,40166	42,09103	302,29	4,62	0,1562	73,0	15,1	24,0	4,6	1 082,0	141,0
T5	85,46308	49,70783	278,18	6,53	0,2007	63,6	18,9	37,6	7,0	582,0	125,0
T6	92,34995	60,67282	267,04	7,57	0,0592	22,2	14,5	40,1	12,3	856,0	120,0
T7	88,25996	47,42823	265,88	5,35	0,1376	53,4	12,4	21,4	2,4	606,0	84,7
T8	84,52167	65,00162	299,95	7,57	0,0717	35,6	25,9	68,1	<LOD	3 517,0	188,0
T9	89,05611	44,39751	283,69	4,52	0,1054	59,8	13,9	28,3	7,4	655,0	92,1
T10	82,56057	56,86853	284,07	7,28	0,1237	58,2	23,4	34,0	3,4	1 304,0	151,0
T11	85,74848	46,32972	260,83	5,80	0,2133	71,9	10,6	21,5	<LOD	880,0	126,0
T12	95,40225	61,62819	272,60	6,15	0,1497	57,5	25,8	38,2	15,5	1 327,0	138,0
T13	87,33113	59,51377	302,51	6,30	0,3281	169,0	94,0	98,7	15,6	2 645,0	484,0
T14	82,51219	69,11869	284,08	6,15	0,2478	154,0	52,1	42,6	4,7	1 208,0	278,0
T15	91,90809	45,07901	286,95	5,63	0,1417	57,4	20,5	33,3	8,7	1 224,0	130,0
T16	97,03947	49,93268	279,26	5,58	0,1580	102,3	32,8	34,5	20,9	1 316,0	149,0
T17	83,65375	61,40445	315,97	6,31	0,1910	105,1	33,8	25,1	13,7	1 058,0	163,0
T18	98,46077	57,21416	246,07	5,77	0,1164	64,5	25,9	24,2	4,9	667,0	101,0
T19	87,24428	64,82138	298,98	6,12	0,1778	77,9	46,6	38,5	5,0	1 232,0	159,0
T20	91,82472	67,50574	269,76	6,26	0,2642	87,3	23,7	34,6	4,9	1 741,0	260,0
T21	95,88288	56,21717	239,13	6,06	0,1183	56,9	13,4	26,0	<LOD	645,0	136,0
T22	96,18754	61,87364	229,50	6,40	0,0677	47,9	23,9	23,4	3,2	654,0	82,0
T23	95,68690	51,61482	252,12	5,31	0,1778	85,4	14,6	15,2	<LOD	2 683,0	130,0
T24	98,88889	67,97025	273,92	5,81	0,1684	35,9	30,6	20,8	15,5	765,0	122,0
T25	97,89084	61,30448	226,33	5,90	0,3412	143,0	24,5	16,3	8,6	924,0	145,0
T26	98,47260	55,40060	274,64	5,91	0,1594	47,8	22,0	14,2	<LOD	1 194,0	168,0

* Primární data AMA 254

Příloha č. 2:

Hodnoty sušiny, hodnoty procentuálního stupně nasycenosti sorpčního komplexu výměnnými kationty (V), hodnoty KVK, hodnoty pH a hodnoty naměřených koncentrací vybraných kovů pro lokalitu Ostrava

Oblast	Sušina [%]	V (%)	KVK (T) [mol/kg]	pH	(mg/kg)						
					Hg ⁺	Pb	Cu	Cr	Ni	Mn	Zn
O1	91,29914	42,45386	333,41	7,59	0,2084	52,2	23,3	27,9	18,7	894,0	87,2
O2	91,92584	46,66814	295,65	6,54	0,1786	55,0	23,1	41,9	15,0	948,0	161,0
O3	88,24707	47,62926	267,46	6,30	0,0790	17,0	11,4	19,5	14,2	641,0	73,2
O4	89,56236	42,52030	305,00	5,37	0,1311	33,0	14,2	23,5	11,8	757,0	71,1
O5	86,79321	52,67847	258,27	6,14	0,1001	39,3	21,4	32,1	20,8	700,0	148,0
O6	87,66740	59,38703	259,26	7,37	0,1804	32,0	31,6	37,6	19,8	684,0	117,0
O7	88,43198	49,04215	273,18	6,37	0,1380	25,4	28,2	34,3	17,6	1 113,0	106,0
O8	86,09000	61,77340	274,49	7,00	0,3009	63,2	51,1	54,3	18,8	1 212,0	282,0
O9	90,19980	71,34211	243,70	7,62	0,2143	40,8	28,6	57,0	18,7	1 269,0	131,0
O10	90,66202	61,02209	224,53	7,34	0,0564	20,4	12,9	29,3	11,8	545,0	57,3
O11	88,29936	46,65707	262,27	5,33	0,1179	18,4	13,2	16,7	10,5	476,0	53,7
O12	83,76384	52,82357	259,59	6,16	0,0643	13,1	12,8	22,7	11,2	583,0	46,8
O13	87,05086	57,58304	289,03	6,28	0,0715	21,9	16,5	29,3	12,6	730,0	87,5
O14	81,84366	46,81296	296,57	6,08	0,0829	22,8	26,3	38,1	19,1	518,0	98,8
O15	97,52495	55,86919	237,55	5,34	0,2450	36,1	26,7	30,3	19,6	601,0	97,1
O16	84,01598	54,50573	269,80	5,93	0,4267	38,5	31,3	31,5	18,1	743,0	152,0
O17	80,96851	50,46961	282,03	6,06	0,1522	21,9	17,2	27,2	14,2	727,0	94,3
O18	87,62095	57,48014	246,16	6,02	0,1517	23,1	18,9	30,8	13,0	771,0	123,0
O19	84,62846	47,43312	265,48	5,21	0,1093	19,8	16,1	19,3	12,1	443,0	51,1
O20	89,65724	48,63400	271,14	5,19	0,2794	36,0	44,9	103,0	13,1	915,0	127,0
O21	76,51054	57,45635	245,48	5,57	0,1874	35,1	30,4	41,8	18,8	776,0	212,0
O22	81,38213	59,31286	256,94	5,89	0,3183	98,8	29,7	43,3	13,4	2 138,0	198,0
O23	88,95736	50,81930	249,23	5,92	0,0711	13,3	21,8	17,5	20,9	390,0	50,0
O24	91,02180	53,25363	262,63	6,03	0,1261	56,1	20,6	27,2	15,2	651,0	168,0
O25	84,05177	57,15265	244,86	6,08	0,2114	33,8	31,6	26,9	16,1	683,0	80,8
O26	81,12679	51,16261	249,88	5,65	0,1199	20,2	10,9	16,6	9,4	651,0	52,2

* Primární data AMA 254