

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta životního prostředí
Katedra geoenvironmentálních věd

Využití netradičních izotopových systémů v environmentálních studiích

Bakalářská práce



Autor práce:

Šimon Kassahun

Vedoucí práce:

Ing. Hana Šillerová, Ph.D.

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Šimon Kassahun

Aplikovaná ekologie

Název práce

Využití netradičních izotopových systémů v environmentálních studiích

Název anglicky

Application of nontraditional isotope systems in environmental studies

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je vytvořit podrobnou studii dosavadního vývoje izotopové analýzy tzv. netradičních stabilních izotopů se zaměřením na izotopy kadmia. Student se zaměří na využití izotopové analýzy v oblasti ochrany životního prostředí, například na studium transportu Cd nebo stopování zdrojů Cd v životním prostředí právě pomocí izotopové analýzy. Na základě získaných informací student posoudí další možný vývoj a možné využití izotopů Cd v oblasti ochrany životního prostředí.

Metodika

Bakalářská práce je postavena na podrobné literární rešerši. Student si na základě doporučené literatury samostatně opatří další publikace na dané téma (např. www.sciencedirect.com), které nastuduje a přehledně zpracuje. Student navrhne uspořádání bakalářské práce včetně obsahu jednotlivých kapitol na základě stanovených cílů BP. Součástí BP bude diskuze, kde student samostatně zhodnotí dosavadní vývoj v tomto oboru a pokusí se odhadnout budoucí trendy v oblasti izotopové analýzy.

Doporučený rozsah práce

30 stran

Klíčová slova

stabilní izotopy, kontaminace, životní prostředí, kadmium

Doporučené zdroje informací

Chrastný, V., Čadková, E., Vaněk, A., Teper, L., Cabala, J., Komárek, M. 2015. Chem. Geol. 405, 1-9.

Kirkham, M.B. 2006. Geoderma 137, 19-32.

Martinková, E., Chrastný, V., Francová, M., Šípková, A., Čuřík, J., Myška, O., Mižič, L. 2016. J. Hazard. Mater. 302, 114-119.

Wiederhold, J.G., 2015. Environ. Sci. Technol. 49, 2606-2624.

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Hana Šillerová, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 28. 3. 2018

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 28. 3. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 13. 04. 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Hany Šillerové, Ph.D. a uvedl v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další prameny, ze kterých jsem čerpal.

V Brandýse nad Labem dne 13. 4. 2018

.....

Kassahun Šimon

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval vedoucí práce Ing. Haně Šillerové, Ph.D. za příjemnou spolupráci a poskytnutí odborné pomoci a všem ostatním, kteří mi pomohli se zpracováním mé bakalářské práce.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na popis dosavadního vývoje izotopové analýzy formou literární rešerše. Jedná se především o tzv. netradiční izotopové systémy se zaměřením na izotopy kadmia. V první části jsou charakterizovány vlastnosti izotopů, jejich dělení, izotopová nomenklatura, abundance a izotopová frakcionace. Izotopové systémy (zejména ty netradiční) se v současnosti analyzují pomocí složitých moderních metod, jako je multikolektorová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), multikolektorová hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (TIMS), atomová absorpční spektrometrie s grafitovou pecí (GFAAS) a mnoho dalších. Tyto metody, které se rozvíjejí zejména v posledním desetiletí, jsou zde detailně popsány. Ve druhé části jsou uvedeny příklady využití analýzy stabilních izotopů v environmentálních studiích, většina se týká problémů s kadmii. Analýza stabilních izotopů se však dá používat i u jiných prvků, proto jsou zde uvedeny i výzkumy zaměřené na izotopovou analýzu jiných prvků. Kadmium v životním prostředí je globální problém. Ohrožuje totiž mimo jiné zdraví živých organismů. Izotopová analýza se používá k určení původu kontaminantu ve vzorku. Dokonce se pomocí takovýchto metod (např. stanovení poměrů stabilních izotopů kadmia) dá určit, kde se kontaminant (v tomto případě kadmium) hromadí nejvíce. Identifikace původu škodliviny na základě izotopové analýzy přispívá k řešení problému s kovy znečišťujícími životní prostředí a v současnosti je na velkém vzestupu.

Klíčová slova

stabilní izotopy, kontaminace, životní prostředí, kadmium

Abstract

The main purpose of this bachelor thesis is to describe current advances in the isotope analysis, mainly analysis of nontraditional isotope system of cadmium..

The first section characterizes the properties of isotopes, their types, izotope nomenclature, abundance and izotope fractionation

Isotopes are currently analyzed by modern analytical methods, such as inductively coupled plasma mass spectrometry, thermal ionization mass spektrometry, graphit furnace atom absorption spektrometry etc. These methods, which have been intensively studied during the last decade, are described in detail.

The second section contains many examples of metal stable isotope studies with focus on the cadmium isotopes. But the methos are also used to determine another isotope systems such as radiogenic, traditional, so there are some examples of their research as well. Cadmium in environment is a global problem and many scientists from all the world study this threat. Cadmium, among the others, is toxic for living organisms.

The isotope analysis is used to identify the source of the contaminant and reservoirs with the highest concentrations of contaminant can be determined too. The identification of the source of the contaminant by stable isotope analysis helps to solve problems with metal contamination in the environment.

Keywords:

stable isotopes, contamination, environment, cadmium

Obsah

1.Úvod	9
2.Cíle práce.....	10
3.Izotopy.....	11
4.Izotopy kadmia v životním prostředí a jejich zdroje	17
4.1 Oblast průmyslu.....	20
4.2 Půdní profil	22
4.3 Rostliny.....	23
5.Analýza stabilních izotopů	24
5.1 Meodika.....	29
6.Využití analýzy stabilních izotopů v ochraně životního prostředí	31
7.Diskuze	35
8.Závěr.....	37
9.Literární zdroje	38

1. Úvod

Zintenzivnění lidské aktivity v oblasti zvýšení a zkvalitnění průmyslové a zemědělské výroby přinesly akumulace těžkých kovů v agronomických půdách, v říčních, oceánských a jiných vodách. Akumulace kovů zvyšuje enviromentální znečištění, které se rozšiřuje potravinářskými zdroji a může se dostat i do lidského organismu.

Tato akumulace a znečištění iniciovala zájem o kvalitativní a kvantitativní stanovení těchto kovů (včetně jejich isotopů) a hodnocení s nimi spojených enviromentálních rizik. Nejčastěji se sledují jako další míra kontaminace zemědělských půd, podzemních vod, vodních hospodařských živočichů a rostlin (např. ryby) a potravinářských a jiných (např. farmaceutických, atd.) produktů.

Toxické kovy se do agroekosystémů dostávají z geogenním zdrojů (vystavením příslušných materiálů obsahujících těžké kovy metrologickým jevům, např. dešť, voda, aj.) a z antropogenních činnosti (použitým hnojiva) (Cloquet et. al. 2006).

V envirometálních systémech se kovy sledují již delší dobu různými analytickými metodami (např. AAS, elektrochemické, gravimetrické, atd). I když se uvedené metody nadále používají v posledních cca 20 letech, je velká pozornost věnována stanovení toxických kovů v envirometálních vzorcích technikami ICP-MS a TIMS, které se v českém jazyce nazývají "metoda multikolektorové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem" a "metoda multikolektorové hmotnostní spektrometrie s termální ionizací.

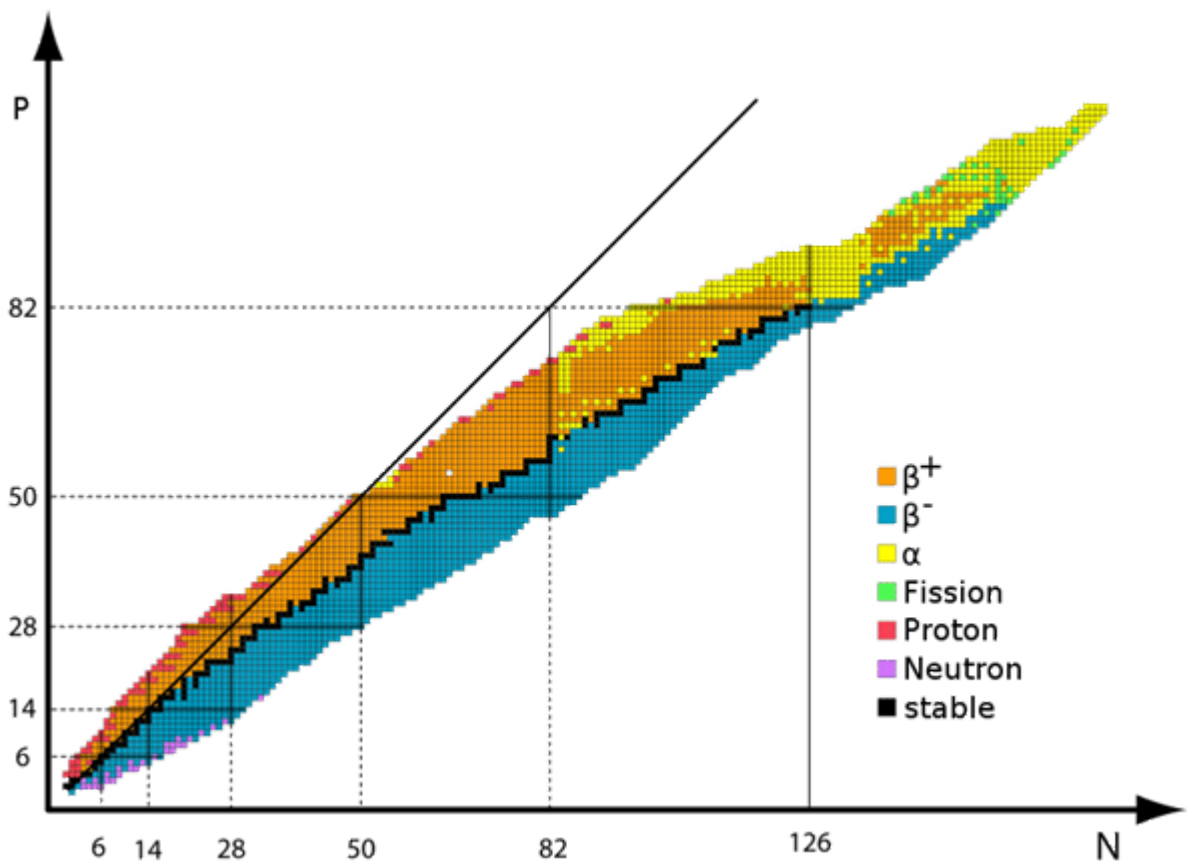
Pomocí těchto metod se dá určit, jakého původu je zkoumaný kontaminant. Na základě zjištění původu kontaminantu (většinou se jedná o nějaký kov) je možno nalézt (a poté případně eliminovat) zdroj znečištění a přispět tak k čistému a zdravému životnímu prostředí.

2. Cíle práce

Cílem této práce je vysvětlit, jak lze využít metody izotopové analýzy (zejména analýzy stabilních izotopů) v přírodě. Jeden ze současných problémů v životním prostředí, kterým jsou kovy (v tomto případě bude řeč hlavně o kadmiu). Dostávají se do volné přírody, kde působí jako kontaminanty, z různých zdrojů (nejčastěji z průmyslu) a většinou jsou pro živé organismy toxické; představují pro ně tedy reálné nebezpečí. Bude třeba popsat také metody, pomocí nichž se určuje původ kontaminantu. Především jde o metody týkající se "analýzy stabilních izotopů".

3. Izotopy

Toto označení se používá pro atomy jednoho prvku, které mají stejné atomové číslo (číslo označující počet protonů prvku v jádře atomu konkrétního prvku), ale rozdílný počet neutronů. Například běžný vodík má protonové i atomové číslo 1, stejné protonové číslo mají i jeho izotopy. Atomová čísla jsou ovšem rozdílná, konkrétně ${}^2\text{H}$ (deuterium) a ${}^3\text{H}$ (tritium). Tento rozdíl je způsoben počtem neutronů; deuterium tedy obsahuje dva neutrony, zatímco v tritiumu jsou tři neutrony. Některé izotopy se vyskytují v přírodě, jiné mohou být vytvořeny uměle. Z hlediska stability se přírodní izotopy dělí na stabilní (mají velmi dlouhý poločas rozpadu) a nestabilní (jejich poločas rozpadu je velmi krátký). Ty nestabilní se mohou dělit podle toho, jakým způsobem dochází k přeměně na jiné částice (rozpadu). Oblast stabilních jader a druhy rozpadu nestabilních jader jsou zobrazeny v následujícím grafu (Obrázek 1).



Obrázek 1 Oblast stabilních jader a druhy rozpadu nestabilních jader (zdroj: radioaktive-strahlung.org)

Četnost výskytu přírodních izotopů se nazývá izotopová abundance. Tato veličina ovšem nabývá různých hodnot, protože každý prvek má jiný počet izotopů. Izotopová abundance se nejčastěji udává jako poměr izotopu k celkovému počtu stabilních izotopů

daného prvku, tedy jako jeho relativní četnost. Vyjadřujeme ji v procentech. Např. lehkých prvcích (majících méně protonů) se obecně ví, že mají stabilních izotopů méně. Je to způsobeno také tím, že mají velmi malý počet protonů. O těžkém prvku hovoříme od čísla 22, tedy od titanu. Mezi takzvané „těžké prvky“ většinu kovů a polokovů (Duffus, 2002). Abundance stabilních izotopů se v přírodě nemění, ovšem izotopové složení mnoha prvků v přírodních vzorcích se může lišit. Kde je důvod? Je to kvůli izotopové frakcionaci, která souvisí s rozdíly v atomové hmotnosti izotopů, spojenými se změnami vibračních energií, respektive vibračních frekvencí molekul. Různé izotopy jednoho prvku mohou mít odlišnou reaktivitu a některé vlastnosti. Například teplota tání vody je 0 stupňů Celsia, kdežto u vody obsahující deuterium (tzv. těžká voda) je teplota tání o něco vyšší konkrétně 3,82 stupňů Celsia. Je to proto, že vibrační frekvence jsou přímo úměrné vazebným silám v jádře atomu a nepřímo úměrné hmotnosti atomu. (Chrastný et Šillerová, 2016).

Rozdíly izotopového složení v přírodních vzorcích se nejčastěji vyjadřují pomocí „delta hodnoty“ (δ), což je relativní odchylka vztažená k izotopovému složení referenčního materiálu. Dá se vyjádřit tímto vzorcem:

$$\delta^x E = \frac{({}^x E / {}^y E)_{sample}}{({}^x E / {}^y E)_{standard}} - 1$$

Písmena x a y znamenají izotopové číslo prvku E. Sample znamená v angličtině „vzorek“, tomto případě zkoumaný vzorek, a standard znamená standardní referenční materiál (Wiederhold, 2015). Uveďme nyní konkrétní příklad:

$$\delta^{114} Cd = \frac{({}^{114} Cd / {}^{110} Cd)_{sample}}{({}^{114} Cd / {}^{110} Cd)_{standard}} - 1$$

Delta hodnota se dá vyjádřit i jako rozdíl poměrů izotopů vzorku a standardu normovaný poměrem izotopů standardu, to celé je vynásobeno tisícem, vztah vypadá takto:

$$\delta^i E = \left(\frac{R^{i/j} - R_{STD}^{i/j}}{R_{STD}^{i/j}} \right) * 1000$$

Nyní je vhodné uvést nějaký příklad, třeba stanovení delta hodnoty pro ^{114}Cd :

$$\delta^{114}\text{Cd} = \left(\frac{(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}) - (^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{STD}}{(^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})_{STD}} \right) * 1000$$

Písmena i a j znamenají konkrétní izotopy prvku E, R je jejich poměr ve vzorku a R_{STD} jejich poměr v referenčním materiálu (jinak nazývaném standard). Výsledek je vyjádřen v jednotkách promile (‰) (Chrastný et Šillerová, 2016).

Při výběru izotopů pro výpočet hodnoty delta je třeba dbát na jedno ze zavedených pravidel, kdy dáváme do poměru minoritní izotop vůči izotopu majoritnímu. Při zápisu hodnoty delta uvádíme vždy hodnotu izotopu v čitateli ($\delta^{18}\text{O}$). Stejně tomu tak je i u delta hodnot δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$, počítaných z poměrů D/H , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ a $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Dále je důležité, že těžší izotop je vždy činitelem a lehčí izotop jmenovatelem. Co z toho vyplývá: Pokud je delta hodnota větší než nula, tedy kladná, je ve vzorku více těžšího (minoritního) izotopu než v referenčním materiálu a vzorek je považován za tzv. „izotopově těžší“. Jestliže je delta hodnota záporná, tedy menší než nula, ve vzorku má převahu lehčí (majoritní) izotopu na rozdíl od standardu a vzorek je tzv. „izotopově lehčí“. V případě že se delta hodnota rovná nule, je ve vzorku přesně tolik minoritního izotopu jako ve standardu, a o vzorku se tím pádem nedá říci, že by byl izotopově lehčí nebo izotopově těžší. Je-li hodnota δ menší než deset promile, lze vztah mezi hodnotami δ , ϵ a α vyjádřit následnou aproximací:

$$\epsilon_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B \approx 1000 \ln \alpha_{A-B}$$

Kladné hodnoty znamenají relativní obohacení těžkých izotopů a negativní hodnoty indikují relativní obohacení lehkých izotopů porovnané s referenčním materiálem, jehož hodnota je 0‰. (Wiederhold, 2015)

Další důležitou veličinou je takzvaný frakcionační faktor, který se značí řeckým písmenem α a vyjadřuje se jako podíl dvou stabilních izotopů ve dvou různých fázích:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A^{x/y}}{R_B^{x/y}}$$

Písmena x a y reprezentují stabilní izotopy jednoho prvku, R je jejich poměr a písmena A a B symbolizují dvě různé fáze.

Hodnota frakcionačního faktoru vyjde vždy blízka číslu 1. Z tohoto důvodu je ve většině případů užitečnější použít odvozenou veličinu, tedy hodnotu ε (epsilon) – faktor obohacení, abychom mohli míru frakcionace vyjádřit lépe (Wiederhold, 2015):

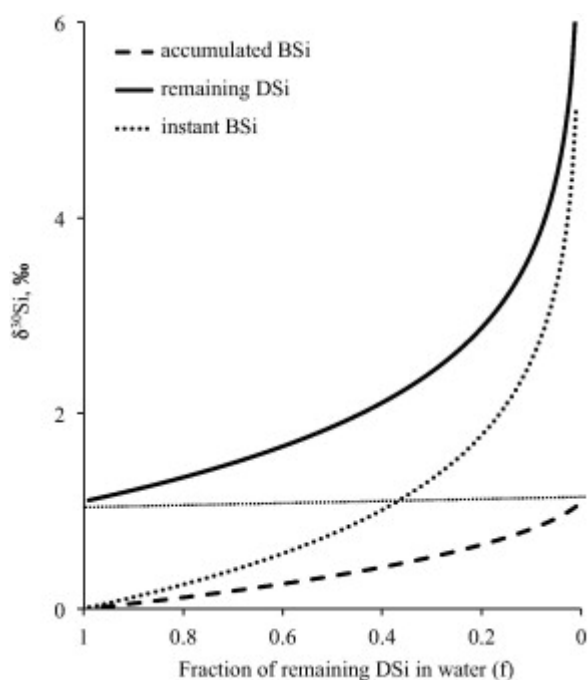
$$\varepsilon_{A-B} = \alpha_{A-B} - 1$$

Výsledná hodnota se vynásobí tisícem a vyjadřuje se v jednotkách promile (‰).

Již několikrát zde byl zmiňován termín „referenční materiál“ nebo „standardní referenční materiál“ (SRM), ale zatím zde není vysvětleno, co přesně tyto názvy znamenají. Obvykle se jedná o látky získané z volné přírody nebo látky vyrobené z přírodního materiálu. Používají se nejen pro zlepšení měření vzorků (zvyšují jeho přesnost), ale hlavně proto, aby byla možná komparace (porovnávání) jednotlivých naměřených hodnot izotopových poměrů v různých vzorcích – tyto hodnoty jsou vždy vztažené ke standardu SRM (viz vzorec pro výpočet delta hodnoty). Na výrobu SRM se specializuje více výrobců, avšak nejčastěji používané materiály, se kterými pracuje naprostá většina studií, jsou SRM NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) a SRM IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements, Belgie).

Izotopová frakcionace nebo frakcionace stabilních izotopů je děj, při kterém dochází k dělení směsi izotopů jednoho prvku na frakce. Tento děj způsobuje změny poměrů izotopu mezi reaktantem a produktem. Ovšem jedná se o změny velmi malé a celkovou bilanci ve složení izotopů v uzavřeném systému to nijak neovlivní, bilance celého systému tedy navzdory všem změnám zůstává stejná. Pokud dojde k obohacení v určitém rezervoáru, musí dojít v jiném rezervoáru automaticky k úbytku. V případě, že je rezervoár malý, je daleko jednodušší vyvolat nějakou významnou izotopovou změnu, kdežto pokud se ten samý proces odehraje v rezervoáru mnohem větší, může

být velmi těžké, nebo dokonce nemožné ho detekovat (Wiederhold, 2015). Mechanismus frakcionace stabilních izotopů v přírodních vzorcích je možno rozdělit na kinetický a rovnovážný. Účinky kinetického mechanismu jsou způsobeny odlišnými reakčními rychlostmi lehkých i těžkých izotopů. Izotopová frakcionace může proběhnout pouze tehdy, je-li proces nekompletní. Vliv kinetického efektu na izotopové složení vzorku velmi závisí na tom, do jaké fáze reakce stačila proběhnout. Největší účinky jsou pozorovány u zbytkových reaktantů, u kterých dochází k obohacení o těžší izotop, což je způsobeno kontinuálním odstraňováním lehčího izotopu příslušnou reakcí, především pokud reakce proběhne do takové míry, že je sice stále ještě nedokončena, ale dospěje téměř svého konce. Pokud by se reaktanty zcela změnilo na produkty, došlo by k anulování izotopového efektu a izotopové složení produktů by bylo stejné jako u reaktantů (Wiederhold, 2015).



Obrázek 2 Rayleigho frakcionační model (Sun et al., 2014)

Tento graf znázorňuje takzvaný Rayleighův frakcionační model (Obrázek 2). Vděčíme za něj Lordu Rayleighovi, který studoval frakční destilaci směsí kapalin. Tento model lze aplikovat nejen na uzavřený systém jednosměrných (lépe reakcí se zanedbatelným podílem zpětné reakce) reakcí, ale i tam, kde je vznikajícímu produktu jakkoliv zabráněno izotopové interakci s reaktantem (například kontinuálním odebíráním) (V. Chrastný et al., 2016). V případech, kdy je nutné určit frakcionační faktor specifického procesu, je tento model velmi užitečný. Ovšem nutnou podmínkou je homogenita

rezervoáru reaktantu. Kontinuální odčerpávání produktu obohaceného o lehčí izotop totiž musí být v tomto případě zaručeno (Chrastný et Šillerová, 2016).

Rovnovážný izotopový efekt nastává, jestliže dojde k dopředné a zpětné reakci, nastávajícím mezi dvěma fázemi, a přitom platí, že jejich rychlosti jsou v rovnováze. V takovém případě je izotopová frakcionace řízena rozdílnými energiemi ve vazebném prostředí reakčních partnerů, kteří dosáhli izotopové rovnováhy. Za izotopové rovnováhy jsou těžké izotopy obohaceny v silnějším vazebném prostředí. Jestliže teplota vzroste, izotopová frakcionace naopak klesá, což naznačuje, že mezi teplotou a izotopovou frakcionací je nepřímá úměrnost. (ve většině případů lze tento vztah zapsat vzorcem $1/T^2$). Tento vztah umožňuje použít řadu systémů jako paleontologické vzorky, které mohou posloužit k dalším vědeckým účelům. Lze podle nich například dopočítat teplotu prostředí v období, ze kterého konkrétní vzorek pochází (Wiederhold, 2015).

Dalšími důležitými pojmy jsou „hmotově nezávislá izotopová frakcionace (MIF-Mass Independent Fractionation)“ a „hmotově závislá izotopová frakcionace (MDF-Mass Dependent Fractionation)“. Téměř všechny procesy ovlivňující poměry stabilních izotopů jsou hmotově závislé, přesto bylo zpozorováno několik hmotově nezávislých výjimek. Hmotově nezávislá frakcionace je definována jako měřitelná odchylka od trendu hmotově závislé frakcionace. Izotopové systémy dále se mohou dělit na tradiční a netradiční. Tradiční izotopy, respektive jejich poměry, se zkoumají již po mnoho desetiletí a v životním prostředí jsou znatelné. Také se dají snadno převést do plynné formy a lze je poměrně snadno detailněji zkoumat pomocí hmotnostní spektrometrie s plynným zdrojem (gas source mass spectrometry). Jedná se o takzvané lehké prvky (vodík, uhlík, kyslík, dusík, síra).

Netradiční izotopy se vyznačují tím, že mají dva a více stabilních izotopů, které začaly být studovány oproti lehkým prvkům teprve nedávno (poslední desetiletí), proto jsou jakékoliv výzkumy spojené s těmito izotopovými systémy relativně nové, jejich pozorování tedy nemá dlouhou tradici. Jde o téměř celý zbytek periodické soustavy prvků až na několik výjimek (V. Chrastný et al., 2016). Mezi netradiční izotopy spadají také izotopy kadmia.

4. Izotopy kadmia v životním prostředí a jejich zdroje

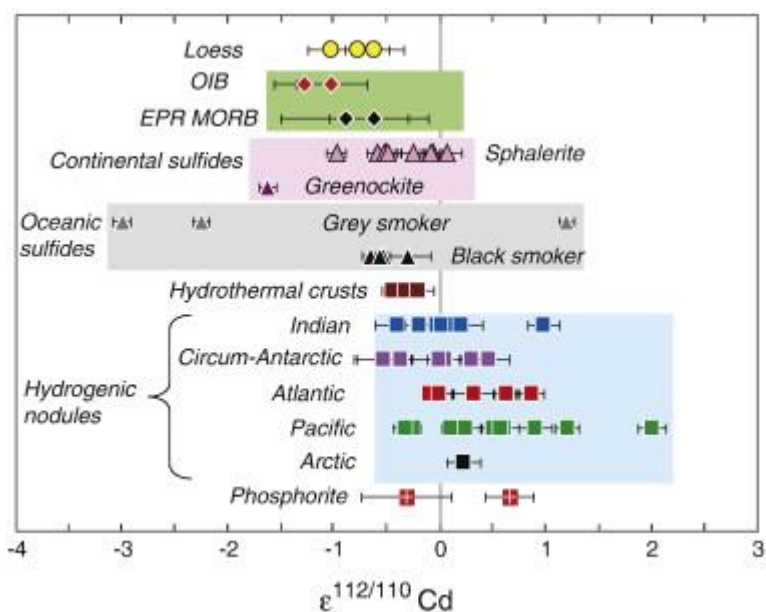
Kadmium je chemický prvek, který je známý svou vysokou toxicitou vůči živým organismům. Kadmium, které se běžně vyskytuje v přírodě (např. v půdě je v přirozených podmínkách jeho průměrná koncentrace 0,01-1,1 mg/kg, v půdách ČR 0,2-1,5 mg/kg) (Richter, 2004), se skládá z osmi izotopů, u dvou z nich byla pozorována radioaktivní přeměna. Přírodní izotopy jsou označeny nukleonovými čísly 106 (1,25 %), 108 (0,89 %), 110 (12,49 %), 111 (12,8 %), 112 (24,13 %), 113 (12,22 %), 114 (28,73 %), 116 (7,49 %). Procentuální hodnoty uvedené v závorkách vyjadřují izotopovou abundanci. Dále byly popsány izotopy s nukleonovými čísly 95–105 a 117–134, tyto izotopy však patří mezi umělé. Mnoho izotopů kadmia má poločas přeměny (rozpadu) $T_{1/2}$ pod dvě minuty, některé přibližně hodinu, což vypovídá o výrazné nestabilitě. Najdou se ale i takové, u kterých můžeme radioaktivní přeměnu vypočítat řádově v hodinách, patří mezi ně ^{115}Cd (43,46 h), ^{107}Cd (6,50 h), ^{117}Cd (2,49 h), jsou tedy o něco stabilnější. Nejvýraznější stabilitu mají radioizotopy ^{109}Cd , jejichž poločas přeměny je 462,6 dne, tedy více než rok. Zbývající radioizotopy (které zde nejsou jmenovány) mají poločas rozpadu kratší než 2,5 h, většina z nich dokonce pod 5 minut (de Laeter et al., 2003). Jedním z chemických oborů, kde hrají izotopy kadmia důležitou roli, je takzvaná kosmochemie. Jde o chemii vesmírných částic. Na základě složení stabilních izotopů kadmia je možno v enstatitu (minerál ze skupiny silikátů), chondritech (kosmických usazeninách obsahujících tzv. chondruly, tedy kuličky tvořené křemičitanovými minerály) nebo achondritech (magmatických meteoritech tvořenou též křemičitanovými minerály, ale neobsahuje chondruly) a dalších vzorcích (půdy, brekcie, anorthosit). V této studii Cd byla použita metoda multikolektorové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) s externí reprodukovatelností $\pm 0.43\%$ pro $\delta^{114}\text{Cd}$. Izotopové efekty kosmogenního původu, vyvolané zachycením neutronu ^{113}Cd , byly zpozorovány pouze u dvou vzorků (Wombacher et al., 2008).

Fracionace kadmia může probíhat i ve volné přírodě. Na tento fakt je zaměřen následující výzkum. Fracionace kadmia byla měřena tepelnou ionizací. Analyzováno bylo více než šedesát vzorků v přírodě se vyskytujícího kadmia z různých prostředí. Slovem „prostředí“ se v tomto případě myslí horninové podklady na různých místech naší planety. Mezi takové podklady patří: bazalt ze středooceánského hřebenu, bazalt z oceánských ostrovů, spraš na pevnině, hydrogenická a hydrotermální ložiska

feromanganu nebo sfalerity (nebyly zkoumány jen oceánské, ale i takové, které byly nalezeny ve velkých ložiscích rudy nacházejících se na pevnině). Celková variabilita $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ je poměrně malá, dokonce ještě o něco menší, než je variabilita $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ nalezeného v meteoritech (Schmitt et al., 2009).

Hodnoty $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ bazaltu ze středoocéánského hřebenu, bazaltu z oceánských ostrovů a spraše jsou podobné a umožňují co nejpřesnější stanovení hodnoty křemičité půdy (BSE, bulk silicate Earth). Podle dostupných dat se frakcionace izotopů kadmia odehrává v průběhu oddělování zemské kůry od zemského pláště. Izotopové složení kadmia v ložiscích pevninského sfaleritu (sulfid zinečnatý, ZnS) po celém světě a v oceánských hydrotermálních sulfidech ukazují nápadně podobné hodnoty $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$, shodné se stanovenou hodnotou pro BSE. Naopak oceánské sulfidy středních teplot z jediného vyhaslého hydrotermálního komína zobrazují více než 4 ϵ -jednotky variability společně s nejzápornějšími hodnotami. Tyto přeměny jsou nejpravděpodobněji způsobeny opakovaným rozpadáním stádií sulfidů (Schmitt et al., 2009).

Proměnlivost (variabilita) $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$, zjišťovaná v mořských ložiscích železa a manganu po celé zemské kůře, odráží znaky izotopů kadmia v mořských vodách více než srážky v okolní mořské vodě. Pokles v $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ je sledován při přechodu z ložisek železa a manganu v mělkých vodách do těch ve větší hloubce (více než 2000 m). Tento prostředek je vysvětlován pomocí biologické frakcionace spojené s absorpcí rozpuštěného mořského kadmia fytoplanktonem v horním vodním sloupci. Celkem ustálené hodnoty $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ blíží k číslu nula v opravdu velkých hloubkách se shodují s regenerací a remineralizací kadmia v hlubinách. Výsledky jsou prezentovány v grafu, který ukazuje hodnoty $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ pro jednotlivé vzorky Obrázek 3). Data naznačují, že by izotopy kadmia mohly být vhodnou náhradou ohledně změn, které proběhly již dříve v biologické reprodukci, stejně jako podíl kadmia a vápníku v těle foraminiferů (česky dírkonožců nebo dírkovců), což jsou jednobuněční mořští prvoci, kteří vytvářejí vápenité schránky (Schmitt et al., 2009).



Obrázek 3: Hodnoty $\epsilon^{112/110}\text{Cd}$ v jednotlivých vzorcích (Schmitt et al., 2009).

Kromě průmyslových zón, půdního profilu a rostlin se kadmium dostává bohužel i do těl živočichů, hlavně herbivorů, nejvíce je akumulováno v ledvinách a játrech. Vzhledem k tomuto faktu jsou zaváděna různá opatření. Například na Novém Zélandu se smí ovce pást na pastvách, kde jsou zvýšené koncentrace kadmia, pouze velmi krátkou dobu. Mohou za to aplikace superfosfátového hnojiva, které je velmi bohaté na kadmium. Kadmium se tak dostává i do lidských orgánů, kde se akumuluje. Při zvýšené koncentraci může kadmium vyvolat poškození ledvin a menší množství kadmia ve stravě způsobuje poruchu činnosti ledvin. Dalším důsledkem působení kadmia v lidském těle je velmi bolestivá demineralizace kostí (osteoporosis), kadmium totiž v kostech nahrazuje vápník. Otrava kadmiiem se rozšířila po celém světě a jedná se tedy o globální problém (Kirkham, 2006).

Izotopová frakcionace kadmia může probíhat i v mořských vodách a studie, které se tímto procesem zabývají, umožňují získat nové znalosti o faktorech, které ovládají transport a koloběh kadmia v mořském prostředí. Ripperger et al., 2007 analyzoval celkem 22 vzorků z mořských vod Atlantického, Jižního, Tichého (Pacifického) a Severního ledového oceánu. Výsledky odhalily velké a rozpuštěné izotopové frakcionace kadmia v prostředí mořské vody. Většina vzorků z mořské vody zobrazuje nepřímou úměrnost mezi obsahem rozpuštěného kadmia a izotopovým složením, jehož rozsah je od $\epsilon^{114/110}\text{Cd} \approx +3 \pm 0.5$ ve vodách bohatých na kadmium (0.8–1.0 nmol/kg) do $\epsilon^{114/110}\text{Cd} \approx 38 \pm 6$ pro povrchové vody s koncentrací kadmia

pouze 0.003 nmol/kg. Dle těchto hodnot lze odhadnout, že přeměny izotopů kadmia reflektují kinetické účinky, které jsou vyvolávány během absorpce rozpuštěného mořského kadmia fytoplanktonem. Uniformní izotopové složení $\epsilon^{114/110}\text{Cd} = + 3.3 \pm 0.5$ bylo stanoveno v hloubce moře 900 m a vyšší (Ripperger et al., 2007).

4.1 Oblast průmyslu

O průmyslových oblastech je obecně známo, že jsou z nich do všech složek životního prostředí uvolňována velká množství emisních látek, která ve volné přírodě vůbec nemají co dělat, neboť ve větších koncentracích způsobují silné znečištění ovzduší, což má dopad na všechny živé organismy na Zemi (od člověka až po ty nejmenší tvory mikroskopické velikosti). Do všech složek životního prostředí jsou uvolňovány nejrůznější škodliviny; patří mezi ně i rizikové prvky. Identifikace zdrojů kovů ve vodním prostředí je důležitý klíč k pochopení jejich chování při znečištění.

Analýza koncentrace a izotopového složení kadmia byla využita pro efektivní identifikaci jeho možných zdrojů. Vzorky pro jeden z experimentů zaměřených na problémy s kadmíem v průmyslu byly sebrány z průmyslových oblastí v České republice. Koncentrace a hodnoty $\epsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$ v průmyslových zplodinách z různých oblastí a procesů jsou uvedeny v následující tabulce (

Tabulka 1).

	$\epsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$	SD	Cd (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb(mg/kg)
Rinse water from neutralization bath	-6.3	0.1	-				
Solids from neutralization bath	-6.3	0.1	-				
Sludge from neutralization bath	1.9	0.3	10875.63	528175	7972	4925	734
Sphalerite	1.0	0.2	4311.05	53	1052	676034	4309
Sphalerite	0.2	0.2	4465.12	35	1908	682743	557
Galena	1.3	0.1	880.3	4483	91019	5577	395732
Oxidic slag	1.5	0.3	11.68	188	727	37829	14939
Sulfide slag	2.3	0.1	22.63	972	639	20415	23105
Slag from ore	5.1	0.04	19.27	210	2894	64980	46280

	$\epsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST3108}}$	SD	Cd (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb(mg/kg)
processing							
Gravity sand	3.4	0.4	300.64	92	410	33415	14358
Ash—former treatment (soda slag)	-3.2	0.3	608.81	679	6830	71648	259462
Ash—actual treatment	4.4	0.2	24327.75	69	224	3776	624914
Sn waste material after Pb refinement	-23.0	2.5	578.84	2346	1171	54251	10569
Cu waste material after Pb refinement	-13.9	0.1	352.13	1793	36407	2231	158292
Pigment	-0.1	0.3	712407.16	50	186	2332	56
Ash	-5.1	0.2	49512.54	8564	3724	8853	2659
Sludge—WWTP	2.1	0.1	180.18	197	535	1840	706
Orange glass wastes	2.1	0.2	1389.36	145	324	6656	85
Red glass wastes	-3.0	0.6	2318.39	68	321	46113	59
Coal	-2.3	0.2	24.79	141	241	166	3
Slag	58.6	0.9	14.97	238	308	502	71
Ash	-8.6	0.1	16.49	258	328	477	54
Energy gypsum	3.6	0.1	10.06	73	119	110	66
Stabilisate	2.1	0.1	5.68	224	203	263	4
Deposit	24.8	0.1	5.24	221	208	217	2

Tabulka 1 Koncentrace kadmia a hodnoty $\epsilon^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST310}}$ v průmyslových zplodinách z různých oblastí a procesů (Martínková et al., 2016)

Výsledky ukázaly, že zvýšené koncentrace a faktor vysokého obohacení pro kadmium byly nalezeny ve všech sedimentech naznačující antropogenní původ. Izotopová složení kadmia v sedimentech poskytla relativní proměny, měřené od -0,35 do 0,07 ‰ v $\delta^{114/110}\text{Cd}$ (střední hodnota: -0,08 ‰). Vysoce frakcionované kadmium bylo nalezeno v sedimentech sebraných z tavicí pece a ze skládky elektronického odpadu. Izotopová složení kadmia a jeho koncentrace naměřené v sedimentech umožnily identifikaci tří hlavních zdrojů (prach ze zušlechťování kovů ($\delta^{114/110}\text{Cd} < 0$), struska z té samé činnosti ($\delta^{114/110}\text{Cd} > 0$) a další hodnoty $\delta^{114/110}\text{Cd} = 0$, stejně jako podklad a těžební aktivita). Izotopy kadmia by mohly být potenciálním nástrojem pro identifikaci zdrojů znečištění kovem ve vodním prostředí (Martínková et al., 2016).

Hmotnostně závislá frakcionace izotopů může být vyvolána jak fyzikálními, tak i chemickými procesy, které mohou být nejen antropogenního (evaporace,

kondenzace), ale i naturálního (přírodního) původu. Mnoho lidských aktivit (např. spalování fosilních paliv a odpadu antropogenního původu, tavení a zušlechťování kovů neobsahujících železo, kovové obklady, výroba skla a další činnosti) podporují evaporaci a kondenzaci Cd, což jsou procesy, které dokážou vyvolat frakcionaci izotopů kadmia mezi zdrojovými materiály a produkty, které z nich vznikly. Jedna z velmi významných frakcionací byla zpozorována v horninách terestrického původu. Tato frakcionace byla pravděpodobně spojena s evaporací a kondenzací kadmia, způsobenou vysokými teplotami. Objevily se i výzkumy zaměřené na vzorky hornin a minerálů, ovšem ne všechny dokázaly stanovit hodnoty izotopů kadmia obsažených v materiálech vzniklých činností člověka (Martinková et al., 2016).

4.2 Půdní profil

I do půdy se dostává kadmium z různých zdrojů. Například pokud se půdní oblast nachází blízko průmyslové zóny nebo je přímo její součástí, mohou se do ní dostat nejen výše uvedené izotopy kadmia, ale i jiné kovy. Takovéto emise mohou způsobit trvalé poškození zdraví, v některých případech dokonce úmrtí mnoha organismů žijících v půdě. Jak již bylo uvedeno, přirozená koncentrace kadmia v půdě je obvykle 0,01-1,1 mg/kg (Richter, 2004).

Byla porovnána izotopová složení kadmia ve třech lesních a dvou lučních půdních profilech ovlivněných různými zdroji znečištění spolu s hlavním zdrojem možného znečištění.

V kontaminovaném lesním půdním profilu vykazovala horní vrstva nejtěžší kompozice atomů kadmia, zatímco v hlubších vrstvách byly tyto kompozice nejlehčí. Rozbory potvrzují, že pH půdy je obvykle nejdůležitějším faktorem, který kontroluje absorpci, nízké pH podporuje akumulaci kadmia a fosfáty a zinek snižují jeho absorpci. Bylo zjištěno, že dostupnost kadmia je zvyšována použitím chloridů a snižována použitím silikonů. Nejvíce překvapující výsledek tohoto přehledu jsou zvýšené koncentrace kadmia v rostlinách vykazované v nedávných rozborech (Chrástný et al., 2015).

Jak již bylo uvedeno, kadmium v půdě je již dlouhou dobu zkoumáno jako toxický kov, který má toxické účinky na půdní mikroflóru a faunu. I pro rostliny může být při vysokých koncentracích nebezpečné, ve většině případů jde však pouze o přenos na konzumenta rostliny obsahující kadmium. Díky novodobým technologiím můžeme určit počet iontů kadmia v roztoku (značí se E) a těch v pevné fázi, které jsou

v rovnováze s rozpadnými ionty. Pro měření hodnot E pro kadmium byl poprvé použit radioaktivní izotop ^{109}Cd , čemuž předcházela izotopová výměna (Steckerman et al., 2009).

Následující příklad experimentu týkajícího se problémů kadmia v půdě se tak trochu prolíná s tématem probíraným v předchozí kapitole, neboť šlo o sledování izotopů kadmia v průmyslových zplodinách na území jižního Polska.

Analýza průmyslových zplodin a vzorky sfaleritu proběhla na základě zásadité oxidační fúze s použitím směsi sodíkových karbonátů a sodíkových peroxidů. Po měření se zjistilo, že vzorky ovlivněné procesy tavení patří mezi historické sedimenty. Jejich hodnoty $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ NIST 3108 byly 4.33 ± 0.09 a 2.00 ± 0.16 , hodnoty vzorků z vrchní vrstvy půdy jsou blízké přirozenému izotopovému složení kadmia sfaleritu (0.05 ± 0.25 , -0.99 ± 0.06 a -0.56 ± 0.36).

Fakt, že v rostlinách jsou zpravidla obsaženy lehčí izotopy Cd a v říčních sedimentech naopak těžší izotopy Cd, potvrzují ve svých studiích Cloquet et al. (2006) a Gao et al. (2008) (Chrastný et al., 2015).

4.3 Rostliny

Kadmium se může objevit i v rostlinách, kde je ve větším množství schopné způsobit různá poškození přirozeného chodu organismu, který rostlinu pozře.

Rostliny, které hyperakumulují kadmium, patří pod rod *Thlaspi*, jediný známý hyperakumulátor kadmia (naměřeno bylo 160-380 mg/kg pro druh *Thlaspi caerulescens*). Vysoké koncentrace kadmia se také nacházejí v zrně rýže a v listech tabáku. (Kirkham, 2006) Například listech tabáku *Nicotiana tabacum* je rozmezí koncentrace kadmia od 1,5 do 5 mg/kg. U některých rostlin (např. druh rýže *Oryza sativa*) záleží i na tom, o jaký se jedná kultivar. Ve dvou kultivarech této rýže byly zjištěny koncentrace v rozmezí 0,25 až 0,623 mg/kg. Výše uvedené hodnoty koncentrace kadmia v konkrétních druzích rostlin vypsál ve svém článku o kadmii v rostlinách rostoucích na znečištěných půdách M. B. Kirkham (2006).

Kadmium se do rostliny dostává také z půdy, což je důvod, proč se mohou jeho koncentrace ve stejném druhu rostliny lišit v závislosti na druhu nebo typu půdy.

Izotopová frakcionace kadmia probíhá i v rostlinách, díky ní můžeme zjistit více o akumulaci kadmia v některých druzích rostlin. Existují studie zabývající se

izotopovou frakcionací kadmia v jeho hyperakumulátorech. *Ricinus communis*, který je vůči kadmiu tolerantní, a jeho hyperakumulátor *Solanum nigrum* byly šlechtěny ve speciálních vyživovacích roztocích s proměnlivými koncentracemi kadmia a kyseliny ethylendiamintetraoctovou (EDTA). Izotopové poměry kadmia byly analyzovány v roztoku, kořenu, stonku a listu. Zkoumané rostliny byly obohaceny o lehké izotopy vzhledem k jejich roztokům ($\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{roztoku}} = -0.64\text{‰}$ to -0.29‰ pro *R. communis* a -0.84‰ to -0.31‰ pro *S. nigrum*). Ukázalo se, že izotopy kadmia byly znatelně frakcionovány v rostlinných pletivech. Obohacení o lehké izotopy z roztoku bylo prokázáno u obou druhů, ve výhonicích naopak mírná spotřeba lehkých izotopů. Proces odstranění kovu způsobil nepatrné obohacení o lehčí izotop v kořenech *R. Communis* i *S. nigrum*. Podle dobrých vztahů mezi $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{kořen}}$ a $\ln F_{\text{kořen}}$ (nebo mezi $\Delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{výhonek}}$ a $\ln F_{\text{výhonek}}$) lze usoudit, že izotopové signatury kadmia mohou být užitečné při výzkumech zaměřených na přenos kadmia v metabolických procesech rostlin (Wei et al., 2018).

Rostliny také mohou sloužit k detoxifikaci (odstranění toxické látky) poškozených půd takzvanou fytoremediací. Tato metoda je prováděna přímo u zdroje znečištění, kontaminovaný materiál je během tohoto procesu likvidován a znečišťující látky se pomocí tohoto prostředku dají odstranit i ze vzduchu, což jsou její hlavní výhody. Dále se dělí na fytoextrakci (metoda založená na přemístování kontaminantů do nadzemní části rostliny), fytodegradaci, rhizofiltraci, fytostabilizaci a fytovolatilizaci (Kirkham, 2006).

5. Analýza stabilních izotopů

Pomocí speciální chemické analýzy je možné určit izotopové složení chemických prvků v různých materiálech (od abiotických složek našeho světa (minerály, horniny, voda, vzduch, ...) až po ty biotické (rostliny, zvířata a jiné organismy)).

Pokud se zaměříme pouze na materiály geologické, jedná se o vědní obor, který se nazývá geochemie. Pravdou je, že i takto specializovaný obor může mít řadu

odvětví, proto je třeba se v tomto případě věnovat jen stabilním izotopům, které jsou obsaženy ve výše zmíněných geologických materiálech. Geochemické odvětví, které se jimi zabývá, nazýváme „geochemie stabilních izotopů“.

Dnes existují různé možnosti, jak studovat stabilní i ostatní izotopy, jejich systémy, díky čemuž se otevřely (a stále otvírají) nové způsoby uplatnění poznatků týkajících se izotopů, jejich rozborů moderními chemickými metodami a dalšími tématy, která s nimi souvisejí.

Když už je tu diskuze o „moderních chemických metodách“, jedná se především o studie těžkých prvků. Pomohly k tomu až poměrně nedávné pokroky v oblasti hmotnostní spektrometrie (zejména vývoj multikolektorové hmotnostní spektrometrie). Díky těmto pokrokům je po detailních rozbořech zjistit izotopová složení (variace) u prvků. Další možností uplatnění analýzy stabilních izotopů v geochemické oblasti je obor environmentální geochemie, který se zabývá především oběhem kovů a polokovů ve vzorcích z životního prostředí.

Slovem „vzorek“ se dá vyjádřit opravdu mnoho věcí, které lze analyzovat pomocí analýzy stabilních izotopů a pod pojmem „kontaminant“ si můžeme představit řadu nebezpečných prvků, pro životní prostředí zejména těžkých kovů.

Mezi takové kovy patří například měď, chrom, nikl, zinek, kobalt, rtuť, ale také kadmium, na které je tato rešerše zaměřena nejvíce. Tyto prvky mohou kromě obrovského znečištění způsobit nejen újmu na zdraví živého organismu, ale také omezit zdroje energie a života pro biotické složky planety Země.

To, jak silné znečištění kontaminant způsobí, jak se jeho přítomnost projeví a jakým způsobem bude možné proti němu bojovat, závisí na tom, jaký je jeho obsah v daném prostředí nebo organismu.

Jednou z nejnámějších moderních metod souvisejících s analýzou stabilních izotopů je multikolektorová hmotnostní spektrometrie, která se dále dělí na multikolektorovou hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry) a multikolektorovou hmotnostní spektrometrii s termální ionizací. Izotopy jsou analyzovány v přístroji zvaném „multikolektorový hmotnostní spektrometr“. Hmotnostní spektrometrie obecně používá, pokud je třeba stanovit elementární složení analytu nebo při určení hmotnosti částice. Důležitý je poměr hmotnosti analytu (značí se „m“) k jeho náboji (většinou se značí „Q“). Po umístění analytu do přístroje dojde nejprve k jeho evaporaci (odpařování), dalším krokem je ionizace jednotlivých složek vzorku, po

kteře vzniknou částice s nábojem, tedy ionty. Ty jsou dále tříděny na základě poměru hmotnosti k náboji v analyzátoru, následně dojde k detekci iontu a jeho zpracování hmotnostním spektrometrem. Jak výše uvedené metody fungují, je podrobněji popsáno v podkapitole 5.1, která se zabývá metodikou.

Ovšem existují i další metody, které slouží například k chromatografické separaci analytu (zkoumaného vzorku).

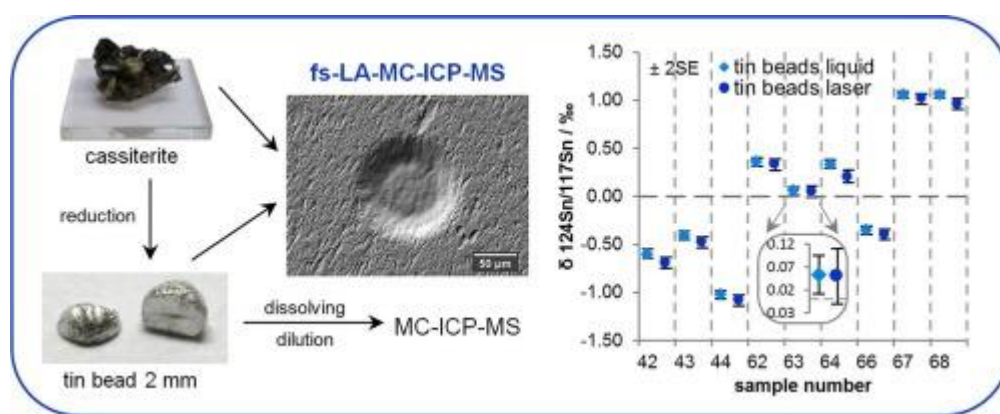
Zde je vhodné uvést pár příkladů, které jen potvrzují fakt, že analýza stabilních izotopů (ať už lehkých, nebo těžkých prvků) je využitelná skutečně v mnoha oblastech.

Jako první příklad můžeme uvést určování izotopových poměrů v materiálech, ze kterých je složena naše planeta, neboť v geochemii se analýza stabilních izotopů využívá velmi často. Nedávno (rok 2017) se totiž tým odborníků z Institutu pro anorganickou chemii univerzity v Hannoveru rozhodl pro výzkum a následné přesné stanovení poměru izotopů cínu v kasiteritu pomocí multikolektorové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a femtosekundovou laserovou ablací (anglicky femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, od tohoto názvu je odvozena zkratka fs-LA-MC-ICP-MS). Pro tuto studii byly použity vzorky z různých lokací: Tři z Anglie (St. Austell, Cornwall) tři z Indonésie (Bangka) a tři z Bolívie (Araca) (Schulze et al., 2017).

Tato metoda umožňuje přesnější určení hodnoty poměru izotopů ve vzorku než izotopová analýza rozpuštěných vzorků a spotřebuje mnohem méně materiálu, který je zkoumán, za použití minimálního úsilí při přípravě vzorku k výzkumu. Toto je důležité zejména při prozkoumávání památných a vyhlášených historických objektů, pro něž jsou jakékoliv viditelné stopy (ať už jsou způsobeny odebíráním vzorků pro vědecké pozorování, úmyslným či neúmyslným poškozováním, ale i jakkoliv jinak) nežádoucí. Tato studie dává obecně možnost aplikace multikolektorové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a femtosekundovou laserovou ablací, aby bylo možné změřit poměr cínových izotopů. Ovšem nejprve je třeba definovat standardy pro původní izotopy ve vzorku. Na základě prozkoumání různých zásahů a matričních efektů jsou kromě výskytu antimonu patrné i vysoké koncentrace telluru při velmi významné změně poměru izotopů cínu, jenž byl změřen. Tento efekt se dá částečně upravit pro použití abundance izotopů v přírodě, nelze však vyloučit přírodní frakcionaci telluru díky jeho výše zmíněným vysokým obsahům v kasiteritu. Došlo k analýze úlomku cínu laserovou ablací, které byly předem odděleny od minerálu

kasiteritu. Podle výsledků analýzy těchto úlomků bylo usouzeno, že poměr izotopů cínu je možné určit na základě multikolektorové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a femtosekundovou laserovou ablací.

Další skutečnost, kterou se povedlo dokázat, je taková, že poměr izotopů cínu v kasiteritu je homogenní. Ani po otestování různými statistickými testy nebyl nalezen významný rozdíl mezi výsledky měření kapalinou a výsledky měření laserem. (Schulze et al., 2017). Postup měření poměru izotopů cínu je popsán na následujícím obrázku (Obrázek 4).



Obrázek 4 Postup měření poměru izotopů cínu (Schulze et al., 2017)

Další vědní disciplínou, kde se může analýza stabilních izotopů velice hodit, je farmacie. Existují totiž způsoby, jak odhadnout původ nějaké chemické látky a tuto skutečnost poté uplatnit v oboru biotechnologie léčiv. Zkoumán byl například původ heparinu z vepřového, hovězího a ovčího dobytka. Na tomto výzkumu se podíleli vědci z biotechnologických institutů v New Yorku a Connecticutu.

Heparin je organická chemická látka, která patří mezi polysacharidy a najdeme ji v buňkách těl živočichů, včetně toho lidského. Heparin užívaný ve farmacii se získává hlavně ze střev a plic zvířat, která mohou sloužit i jako potrava pro člověka. Tím jsou myšlena zvířata chovaná jako dobytek, tedy prasata, krávy a ovce. Míra využití jednotlivých druhů farmaceutického heparinu se mezi světadíly liší. Například ve Spojených Státech amerických se požívá pouze heparin z prasečího střeva, v Jižní Africe a na Blízkém východě (někdy také nazývaném Střední) je preferován ten z hovězího střeva a plic. V Asii je upřednostňován heparin z ovčího střeva a prasečích plic. Tato různorodost je pro tento experiment důležitá, poněvadž v něm byly testovány vzorky z odlišných lokací, nacházejících se na různých kontinentech.

K analýze byly použity vzorky pěti heparinů rozdílného zvířecího původu a různými izotopovými složeními uhlík ($\delta^{13}\text{C}$), dusík ($\delta^{15}\text{N}$), kyslík ($\delta^{18}\text{O}$), síra ($\delta^{34}\text{S}$), deuterium (δD). Tyto vzorky byly dále rozděleny do skupin a podskupin v závislosti na jejich izotopickém původu. U každého vzorku proběhla jiná analýza v závislosti na zkoumaném izotopu. (Jasper et al., 2015).

Celkem proběhlo třicet pět měření poměru izotopů $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$, a δD v pěti vzorcích heparinu získaného ze zvířat. Jak již bylo uvedeno, je velká pravděpodobnost, že další biologické molekuly umožňují rychlé rozdělení vzorků do skupin a podskupin v závislosti na jejich izotopickém původu. Z výsledků vyplývá, že analýza stabilních izotopů je pro měření vzorku heparinu velmi vhodná metoda. Na základě vizualizace dat se potvrdilo, že vztahy mezi jednotlivými izotopy ohledně diference (rozlišení) jsou podobné a dobře definované, což může znamenat, původ heparinu je důležitým faktorem ohledně zdrojů potravy pro zvířata. Pomocí analýzy stabilních izotopů může být dokonce monitorován původ výroby heparinu. (Jasper et al., 2015)

Analýzu stabilních izotopů lze využít i při sledování vlastností vzorků z jiného vesmírného tělesa, než je planeta Země. Izotopová frakcionace kovů (včetně kadmia), ale také některých nekovů ve vzorcích z Měsíce byla zkoumána týmem Schediwy et al. (2006). Ať už je řeč o izotopové frakcionaci v meteoritech, měsíčních nebo planetárních materiálech, vždy se jedná o fenomén chemie v současnosti. Pro pochopení fyzikálně chemického vývoje sluneční soustavy je to velmi důležitý pojem. Izotopy některých prvků mohou vykazovat významné účinky frakcionace, které jsou výsledkem fyzikálních, chemických a biologických procesů, měření hmotově závislých rovnovážných stavů. V této studii znamená sousloví izotopový efekt nějaký fyzikální nebo chemický proces, jehož míra, velikost nebo rovnovážná pozice se projeví při izotopové frakcionaci.

Studie izotopové frakcionace vzorků meteoritů a Měsíce jsou poměrně široce zkoumány because of their, aby se daly uplatnit vysvětlení procesů ve sluneční soustavě. Izotopová frakcionace ve vzorcích z Měsíce byla dokázána v těchto izotopech: O a Si (3–5); S (6–8); K (9–12); Cd (1); Cu a Zn (13); Fe (14) and Mg (15). Zkoumána byla i u vápníku (Ca), žádné významné frakcionační účinky však nebyly odhaleny (Schediwy et al., 2006).

5.1. Metodika

Jednou z nejnámějších moderních metod pro analýzu stabilních izotopů je multikolektorová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Jelikož se jedná o novodobý způsob chemické analýzy, může být pochopení tohoto systému velmi obtížné.

Nejprve je třeba zavést vzorek do plazmatu. Vzorek v podobě aerosolu vstupuje do plazmové hlavice, která je nasunuta na indukční cívku. Ta je napojena na generátor zajišťující dostatečný výkon, aby se část atomů argonu, který hraje v této metodě jednu z klíčových rolí, udržela v ionizovaném stavu, tedy ve formě, která obsahuje elektrický náboj, ať už kladný, nebo záporný. Poté dojde k zapálení, a to tak, že skrz plazmovou hlavici přeskóčí jiskra. V té době postupně dochází k další ionizaci atomů a vytvoření plazmatického stavu. V plazmatu dojde k: kompletní evaporaci (vypaření) vzorku, jeho rozložení na atomy (atomizace), přechod atomu na vyšší energetickou hladinu (excitace) a ionizaci, ke které dojde tak, že se atom srazí s volným elektronem ve vytvořeném plazmatu.

Plazmová hlavice obsahuje tři kanály, jeden slouží k transportu (dopravení) aerosolu vzorku do plazmatu, druhý k zavádění argonu pro generování plazmatu a třetí je chladicí. Chlazení je v tomto procesu potřeba, neboť teplota uvnitř plazmatu je extrémně vysoká (až 10 000 kelvin, což je 9 727 stupňů Celsia). Teno údaj je důležitý kvůli vysoké ionizační energii. (Chrastný et Šillerová, 2016)

Pomocí ultrazvukového zmlžovače dojde k nasátí vzorku, který se následně dostane do mlžné komory. Tato speciální komora je zkonstruována způsobem, který umožňuje vybrat z aerosolu jen tu nejjemnější frakci, která je poté transportována pomocí argonu do plazmatu. Celému tomuto procesu se také říká zmlžování (Chrastný et Šillerová, 2016).

Jak již bylo v popisu transportu vzorku uvedeno, ke tvorbě tohoto plazmatu dochází díky ionizaci atomů argonů, proto je také nazýváno argonové. Z hlediska ionizace se jedná o vysoce účinný zdroj. Ionizační energie argonu je 15,76 eV, takže pouze prvky s vyšší než touto ionizační energií nejsou v argonovém plazmatu ionizovány, ostatní ano. Prvky s ionizační energií nižší než 7eV jsou ionizovány stoprocentně, a do 10,5 eV jsou ionizovány s více než 90% účinností (Chrastný et al., 2016). Při takto vysoké účinnosti se ovšem mohou vyskytnout problémy v podobě nechtěných efektů. Konkrétně může dojít k překryvům izobarů (skupin nuklidů

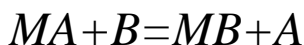
různých prvků majících stejný počet nukleonů) prostřednictvím částic, u kterých došlo ke dvojnásobné ionizaci (dvojitě nabití). Důležitá veličina určující průstup hmotnostním filtrem je totiž poměr hmotnosti ku náboji m/z . Ar plazma jako zdroj iontů se obecně vyznačuje tím, že produkuje ionty, jejichž kinetická energie je rozdílná. Z toho plyne, že se liší i jejich rychlost. Proto je nutné vřadit před hmotnostní detektor zařízení, které plní funkci elektrostatického filtru. Velkou výhodou oproti multikolektorové hmotnostní spektrometrii s termální ionizací (viz dále) je dostatek energie plazmatu, které umožňuje nabití (ionizaci) velmi mnoha prvků periodického systému (Chrastný et Šillerová, 2016).

Druhou metodou, která se hojně využívá v izotopové geochemii, je "multikolektorová hmotnostní spektrometrie s termální ionizací" (anglická zkratka TIMS). Zde také dochází k ionizaci, ale na rozdíl od předchozí metody je tato ionizace tepelná (termální), nikoliv pomocí plazmatu. Stejně jako u ICP-MS je zde přítomen iontový zdroj, systém optických čoček a multikolektorový detektor. Další částí, která se u ICP-MS nenachází, je magnet. (Chrastný et Šillerová, 2016)

Jak vlastně multikolektorová hmotnostní spektrometrie s termální ionizací funguje? Kovovým vláknem, které nese zkoumaný vzorek (analyt), proteče elektrický proud. Tím dojde ke zvýšení teploty (na 1000 až 2200 stupňů celsia), díky čemuž je zahájen proces evaporace (odpařování z povrchu) vzorku, který je následně atomizován a poté ionizován. Vzniklý svazek iontů vstupuje přes systém elektromagnetických čoček do analyzátoru. Když ionty procházejí magnetem, dojde k rozptýlení (disperzi) iontového svazku na základě poměru hmotnost/náboj (jako u Multikolektorové ICP-MS), to znamená, že jsou v magnetickém poli rozděleny dráhy letu jednotlivých iontů. Tato dráha je dále korigována pomocí systému optických čoček. Na multikolektorovém detektoru poté probíhá detekce vzorku.

Aby mohl být stanoven izotopový poměr vzorku, musí být část obsahující analyt separována (oddělena) od ostatních iontů a molekul. Samotný proces se nazývá iontové výměny na ionexu a v literatuře je označován jako separace matrice. Slovo "ionex" znamená umělou makromolekulární látku, která slouží k výměně iontů mezi ionexovou fází a roztoky elektrolytů. Základ ionexu tvoří pórovitý skelet neurčitého 3D útvaru, vyráběný ze styrenu a divinylbenzenu. Podle funkčních skupin se ionexy dělí na katexy (K), nesoucí záporně nabitě funkční skupiny (vyměňují kationty) a anexy (A), nesoucí kladně nabitě funkční skupiny (vyměňují anionty). Inex je třeba

nejprve aktivovat tím, že se převede do vodného prostředí, kde proběhne iontová výměna. Dá se znázornit chemickou rovnicí



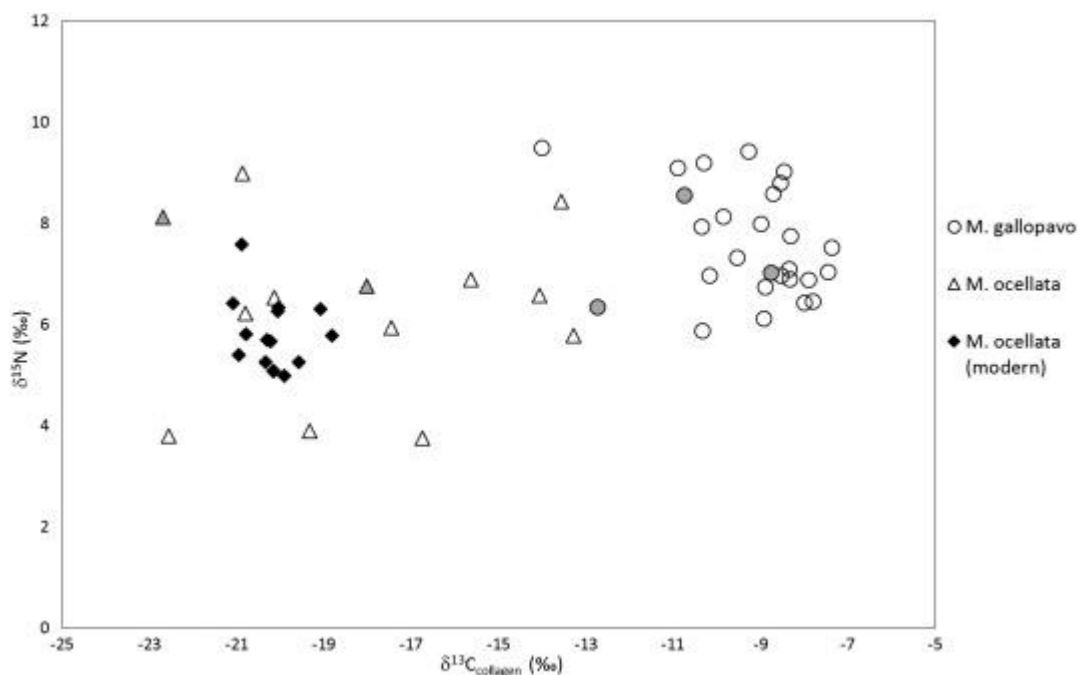
kde MA, MB je ionex ve formě iontu A, nebo B a A, B jsou ionty nacházející se v roztoku. Počet funkčních skupin v ionexu v závislosti na objemu nebo na hmotnosti udává takzvaná celková kapacita, vyjadřuje se v eq/l nebo v eq/kg. To, jak dlouho ionex vydrží, ovlivňuje mechanické, chemické, popřípadě termální namáhání. V laboratorní praxi se pro práci s ionexy používají takzvané chromatografické kolony o objemu 2-10 ml, proto se také říká procesu iontové výměny v těchto kolonách "chromatografická separace". Iontová výměna musí být rychlejší než rychlost průchodu roztoku kolonou, kterou ovlivňuje pouze gravitace. Chromatografická separace se může provádět u různých kovů, proto je vhodné uvést si příklad na kadmium: V prostředí s vysokou koncentrací chloru v kyselině chlorovodíkové (HCl) dochází k tvorbě chlorokomplexů. (Chrastný et Šillerová, 2016)

6. Využití analýzy stabilních izotopů v ochraně životního prostředí

Pro zjištění původu kontaminantu ve vzorku je třeba vyzkoušet různé metody, které jsou schopny daný vzorek analyzovat, tedy detailně rozebrat. V tomto případě je nejvhodnější metodou „analýza stabilních izotopů“, neboť se většinou jedná o problémy s izotopy kadmia (ale i jiných těžkých kovů). Tyto škodliviny se mohou, jak je již uvedeno v předchozích kapitolách, vyskytnout v různých oblastech nejen životního prostředí (půda, rostliny, industriální oblasti). Identifikace původu kontaminantu ve vzorku pomůže vyřešit problém s danou škodlivinou zjištěním zdroje, díky čemuž je poté možno tento zdroj eliminovat a zlepšit tak životní prostředí a ochránit zdraví živých organismů. Nedávno bylo například zjištěno, že analýza stabilních izotopů je velmi nadějnou metodou pro identifikaci roztočů v hostitelském organismu. Izotopy uhlíku ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) a dusíku ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) jsou velmi často využívány pro zkoumání krmiv pro zvířata a umožňují nám zjistit, jaká je primární potrava konkrétního živočicha. Přesněji řečeno, jedná-li se buď o masožravce, býložravce, nebo všežravce na základě izotopických znaků. (LoGiudice et al., 2018)

Dále se může analýza stabilních izotopů uplatnit i v biologii, konkrétně v oblasti metabolismu: Metabolický tok je považován za základní prvek biologické aktivity. Může být vypočítán pomocí různých druhů spektrometrických technologií, aby bylo možno zobrazit včlenění substrátů popsaných díky stabilním izotopům mezi produkty metabolismu. (Brandsma et al., 2017)

Dalším příkladem perfektního uplatnění analýzy stabilních izotopů je získávání poznatků o různých druzích živočichů. Tím je myšleno: jak se konkrétní druh stravoval, kde se vyskytoval, jestli žil na konkrétním místě dlouhodobě, zda byl domestikován a další fakta. Zhruba před dvěma lety se prováděly výzkumy hospodaření krocanů v latinskoamerickém regionu, kteří obývali Mayové. Také se zjišťovalo, zda na základě analýzy stabilních izotopů uhlíku a dusíku ohledně určení, jestli je díky potravě možné rozeznat divoké a zdomácnělé krocany. Analýza izotopů stroncia je v tomto případě ještě výhodnější. Dokáže totiž rozlišit jedince druhu *M. gallopavo* zavlečené ze severního případně středního Mexika a jedince téhož druhu vychované ve zkoumaném regionu. (Thornton et al., 2016)



Obrázek 5: Delta hodnoty izotopů ve stravě jednotlivých druhů krocanů (Thornton et al., 2016)

Výsledky těchto studií dokazují, že od použité metody lze očekávat velký vzestup v oblasti výzkumu nejen výskytu, ale i stravy konkrétních druhů v různých oblastech. Zde se konkrétně jednalo o izotopy $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{15}\text{N}$, které mohou rozlišit divoké jedince

od těch chovaných v zajetí ve sledované oblasti. Delta hodnoty jsou uvedeny v grafu 2. Jak je vidět, možností využití této revoluční metody je opravdu mnoho. A to nejen v suchozemských oblastech. Pomáhá nám zjistit třeba i zajímavosti v životě některých mořských živočichů. Jednou z takových zajímavostí je otcovský kanibalismus, který byl sledován u jehlovitých, konkrétně jde o druh *Syngnathus schlegeli*, kde jsou vajíčka mláďat doslova pohlcena výstelkou, ve které se uhnízdí.

V dalším výzkumu bylo japonskými odborníky testováno, zda je vhodné použít analýzu stabilních izotopů ohledně zjištění otcovského kanibalismu u již zmiňovaného druhu. Hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ pro játra, které předávají informaci o uplynulém reprodukčním období, byly u samců zjištěny větší než u samic. Naopak hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ pro veškeré svalstvo reflektující stravovací návyky živočicha v delším období, které mají rozsah jak pro reprodukční, tak i pro nereprodukční období, se mezi jednotlivými pohlavími signifikantně nelišily.

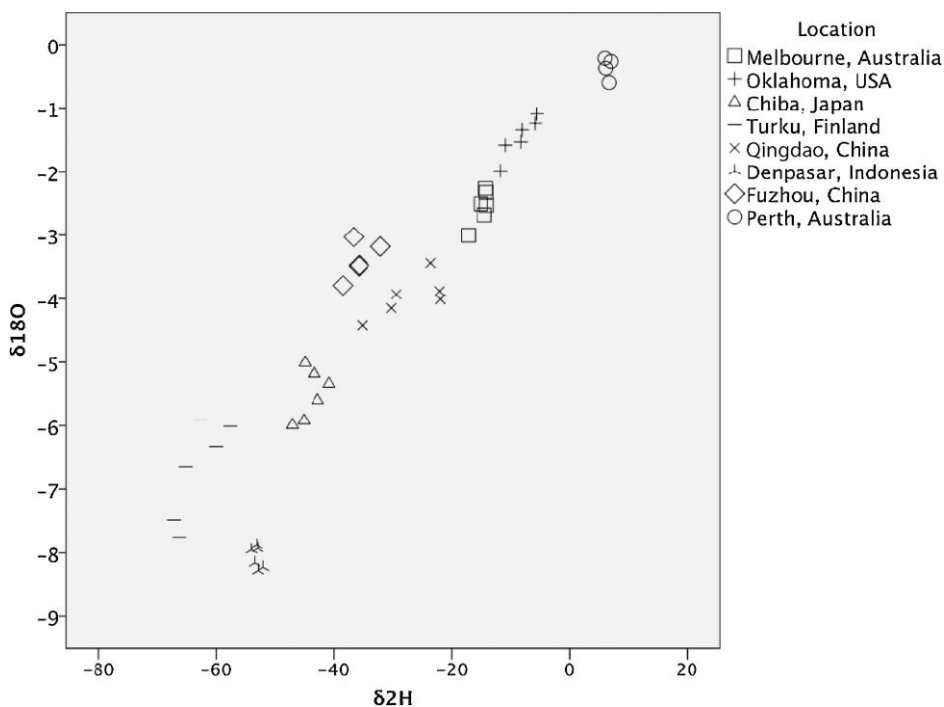
Z tohoto výsledku na základě dvouvýběrových neparametrických testů (kvůli malé velikosti vzorku) je patrné, že samci obývají místa s vyšší trofickou hladinou, než obývají samice, jen v době reprodukčního období. Navíc je pravděpodobné, že tento rozdíl poukazuje na absorpci nutrientů z embryí ve výstelce. (Sogabe et al., 2017)

Analýza stabilních izotopů ovšem nemusí být v environmentálních studiích použita nejen v oblasti živých organismů, ale i pro určení některých údajů (jako je geografický původ) o lidech, kteří již mezi námi nemohou být a nikdo je dosud neidentifikoval.

Před několika lety byla jedna taková studie uskutečněna. Výzkumný tým byl složen převážně z asijských odborníků.

Počet všech mrtvých těl, která dosud nebyla identifikována, se stále zvyšuje. Avšak není to jen v několika málo oblastech, nýbrž po celém světě. Důvod je prostý: stále se nenašel nikdo, kdo by vymyslel nějakou účinnou metodu, která by co nejpřesněji dokázala odhalit jejich geografický původ. V tomto výzkumu je důležité především využití poměrů konkrétních izotopů získaných díky analýze stabilních izotopů provedené na močových vzorcích. Tyto vzorky byly sesbírány v celkem osmi lokacích, a to nikoliv pouze z jednoho kontinentu, ale z celé planety. Jednalo se o tyto lokace: Chiba, Japonsko; Fuzhou, Čína; Denpasar, Indonésie; Melbourne a Perth, Austrálie; Qingdao, Čína; Turku, Finsko a Oklahoma, USA. Izotopy, se kterými se v této studii pracovalo, mají značky $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{15}\text{N}$. Předpokládá se, že

využití stabilních izotopů $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^2\text{H}$ je v rozlišování a určování původu vzorku pravděpodobnější než u stabilních izotopů $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{15}\text{N}$. (McLean et al., 2014).



Obrázek 6 Delta hodnoty izotopů v neidentifikovaných mrtvolách v různých lokalitách (McLean et al., 2014)

Po použití různých izotopových analýz bylo třeba zjistit, zda se mezi poměry stabilních izotopů $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^2\text{H}$ ze vzorků moči z jednotlivých lokací nachází statisticky významný rozdíl. K tomu byla použita Bonferroniho post hoc analýza. Hladina významnosti byla stanovena na pět procent.

Nakonec byl vyvozen závěr, že všechny hodnoty, které byly zjištěny jsou statisticky významné, tím pádem je tato metoda vhodná pro určení geografického původu na základě vzorku moči (McLean et al., 2014).

Nyní se však zaměříme na kadmium. Analýza stabilních izotopů se využívá i v takzvané kosmochemii, což je věda, která se zabývá chemickým složením všech složek vesmíru. Je to vhodný prostředek pro zjištění izotopového složení například uhlíkových chondritů (meteoritů, které obsahují kulové částice zvané „chondruły“), achondritů (meteoritů neobsahujících chondruły), enstatitu (konečný člen řady (série) silikátových minerálů) a dalších vzorků (půdy, brekcie, anorthosit). Analýza izotopů kadmia byla provedena pomocí multikolektorové hmotnostní ICP-MS s externí opakovatelností $\pm 0.43\%$ pro delta hodnotu $\delta^{114/110}\text{Cd}$. Pouze u dvou vzorků byly upozorovány účinky kosmogenních izotopů získaných zachycením neutronu ^{113}Cd

(Wombacher et al., 2008).

Jak již bylo uvedeno, kadmium se může kromě volně žijících živočichů dostat nejen do domácích zvířat, ale dokonce i do člověka, neboť se objevuje i v potravinách, například v čokoládových výrobcích. Pro produkty z čokolády a kakaava vyráběné od roku 2019 byly stanoveny limity kadmia, proto je vždy třeba určit množství kadmia a jiných kovů, které může výrobek obsahovat. V tomto výzkumu byly díky metodě ICP-MS nalezeny a vypočítány koncentrace nejen kadmia, ale také arsenu, antimonu, chromu, olova, selenu a vanadu v kakaovém prášku, kde byla nalezena maximální koncentrace kadmia $0,303 \pm 0,035$ mg/kg (Lo Dico et al., 2018).

Toto je příklad, jakým způsobem se může zvýšit množství kadmia v lidském těle. Poněvadž čokoládové a kakaové produkty jsou vyhledávanou potravou pro člověka, může se jejich pozřením zvýšit množství i koncentrace kadmia v jeho orgánech.

7. Diskuze

V envirometálních systémech se izotopy těžkých kovů sleduje již delší dobu různými analytickými metodami (např. AAS, FAAS, elektrochemickými, aj).

S rozvojem analytických technologií se v cca posledních 20 letech pro stanovení toxických kovů v geochemických a envirometálních vzorcích uplatňují tzv. netradiční metody zejm. Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou pecí (graphite furnace atomic absorption spectrometry GFAAS), Atomová absorpční spektrometrie s tvorbou hydridů (hydride generation atomic absorption spectrometry, HG-AAS), multikolektorové hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) a metoda multikolektorové hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (thermal ionisation mass spectrometry, TIMS) a nebo anodická rozpouštěcí voltametrie (anodic stripping voltammetry, ASV). Nejvíce používanými metodami z těch posledně jmenovaných jsou MC-ICP-MS a TIMS, které jsou podrobněji popsány v kapitole 7 -Metodika. Jedna z výhod posledně uvedených metod je jejich citlivost. Umožňují tedy detegovat nižší množství sledovaných těžkých kovů než AAS a FAAS.

Pomocí těchto metod se dá určit, jakého původu je zkoumaný kontaminant. Na základě zjištění původu kontaminantu je možno nalézt (a případně eliminovat) zdroj znečištění a přispět tak k čistému a zdravému životnímu prostředí. V geochemických a v geochemicko-environmentálních vzorcích se kovy stanovují nejčastěji z důvodů určení provenance (původu) nebo pro studii oběhu prvků; viz kapitola 5. Analýza stabilních izotopů, této práce včetně citací.

Pomocí nejčastěji používané netradiční metody MC-ICP-MS (ale i pomocí GFAAS) se sledují kovy označovány jako kontaminanty životního prostředí, zejména Olovo, arsen, kadmium, rtuť aj.

Pro zjištění, jakého původu je kontaminant ve zkoumaném environmentálním vzorku, je třeba vyzkoušet různé metody, které jsou schopny daný vzorek analyzovat, tedy detailně rozebrat a sledované izotopy identifikovat. V tomto případě je nejvhodnější metodou „analýza stabilních izotopů“, neboť z hlediska účelu této bakalářské práce se většinou jedná o problémy s izotopy kadmia (i když se izotopy zjišťují také u jiných kovů: jako je olovo, rtuť, atd).

Kadmium je typickým kovem, který je zařazen mezi rizikovými chemikáliemi. Může se akumulovat v lidském organismu a způsobit zřídnutí kosti nebo poškodit srdce, ledviny a plíce. Navíc kadmium může v přírodě přetrvávat a vstoupit do potravinového řetězce člověka nebo zvířat. Proto byl kategorizován mezi karcinogeny skupiny I Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer). Proto také Světová zdravotní organizace (WHO) a Agentura pro ochranu životního prostředí (Environmental Protection Agency (EPA) stanovily maximálně konzumovatelné množství kadmia v pitné vodě (3.0 µg/l; 5.0 µg/l) Díky těmto poznatkům je možné se na daný kontaminant více zaměřit, případně provést jeho eliminaci přímo u zdroje; např. analýzou půdy v okolí tam, kde se odebírá pitná voda, se dá najít opatření na snížení případně odstranění obsahu kadmia. Čím méně bude v přírodně kontaminantů, tím zdravější pro nás bude životní prostředí.

Z výše zmíněných, ale i dalších důvodů, je vhodné sledovat kadmium ještě netradiční analytickou metodou MC-ICP-MS, ne-li jedinou. Výhodou této metody oproti těm tzv. tradičním jsou její schopnost selektivně detegovat izotopy (dle *poměru m/z -hmoty m a náboje z*) a stanovit ultra stopových množství izotopů kadmia, ve µg zlomcích na kg vzorku; (M. Firat et. Al., 2017). Dalším lepším aspektem této metody je relativně krátký čas přípravy a zpracování analyzovaného vzorku ve srovnání s tradičními metodami a spotřeba relativně malého množství vzorků pro analýzu. Jako

nevýhody MC-ICP-MS nebo TIMS a jiných netradičních metod lze uvést náročnost metody na odbornost analytika z důvodu složité sestavy systémů, relativně vysoká pořizovací cena těchto strojů a jejich těžké aplikovatelnosti na rutinní terénní práci.

8. Závěr

Účelem této práce bylo shrnout dostupné literární informace o aplikaci netradičních metod ke kvalitativním a kvantitativním určení izotopových systémů, konkrétně izotopy toxických kovů. A je navíc zaměřena na použití netradičních metod na sledování izotopů kadmia.

Jedná se o velmi nebezpečný kov, který způsobuje v životním prostředí velké problémy (např. poškození půdního profilu, z půdy se potom dostává přes rostliny do živočichů, kde má na svědomí selhání orgánů, ve kterých se hromadí). Proto je nutné použít citlivějších a modernějších analytických metod ke sledování izotopů kadmia. Jedna z nejvíce použitých spolehlivějších a citlivějších netradičních metod je ICP-MS. Tato metoda je vysoce citlivá (umožňuje stanovit množství izotopů kadmia ve zlomcích $\mu\text{g}/\text{kg}$ vzorku), selektivní a spolehlivá díky své přesnosti. Nevýhody jsou její relativně vysoká pořizovací cena a její náročnost na odbornost analytika. Výhodou je spotřeba relativně malého množství vzorků oproti tradičním (původním) metodám.

Z těchto důvodů se ke stanovení izotopů kadmia a jiných kovů v současné době metoda MC-ICP-MS používá nejen pro měření a analýzu izotopů kadmia v environmentálních vzorcích (vzorky půdy, vody atd.) ale i geochemických, potravinových a farmaceutických vzorcích. Může plně nahradit tradičně zavedené metody stanovení kovů doporučených v environmentálních, potravinových, farmaceutických, aj. normách.

Všechny cíle práce lze považovat za splněné, neboť je zde uveden podrobný popis nejpoužívanějších metod analýzy stabilních izotopů, ale také problémů, které kovy (hlavně kadmium) dokáží v přírodě způsobit.

9. Literární zdroje

Články

MARTINKOVÁ E., FRANCOVÁ M., ŠÍPKOVÁ A., ČUŘÍK J., MYŠKA O., MIŽIČ L., 2016: Cadmium isotope fractionation of materials derived from various industrial processes, *Journal of Hazardous Materials* 302: 114-119.

DE LAETER J. R., BÖHLKE J. K., DE BIÈVRE P., HIDAHA H., PEISER H. S., ROSMAN K. J. R., TAYLOR P. D. P., 2003: Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 75: 683–800.

BRANDSMA J., BAILEY A. P., KOSTER G., GOULD A. P., POSTLE A. D., 2017: Stable isotope analysis of dynamic lipidomics 1862, 792-796.

THORNTON E., EMERY K. F., SPELLER., 2016: Ancient Maya turkey husbandry: Testing theories through stable isotope analysis. *Journal of Archaeological Science: Reports* 10: 584-595.

MCLEAN S. J., IKEGAYA H., SAUKKO P. J., ZHENG H. Y., ITOH K., FUSHIKI S., 2014: The utilization of stable isotope analysis for the estimation of the geographic origins of unidentified cadavers, *Forensic Science International* 245: 45-50.

SOGABE A., HAMAOKA H., FUKUTA A., SHIBATA J., SHOJI J., OMORI K., 2017: Application of stable isotope analysis for detecting filial cannibalism, *Behavioural Processes* 140: 16-18.

SCHMITT A., GALER S. J. G., ABOUCHAMI W., 2009: Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment, *Earth and Planetary Science Letters* 277: 262-272.

SCHULZE M., ZIEGERICK M., HORN I., WEYER S., VOGT C., 2017: Determination of tin isotope ratios in cassiterite by femtosecond laser ablation

multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 130: 26-34.

JASPER J. P., ZHANG F., POE R. B., LINHARDT R. J., 2015: Stable Isotopic Analysis of Porcine, Bovine, and Ovine Heparins, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 104: 457-463.

WIEDERHOLD J. G., 2015: Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry, *Environmental Science and Technology* 49: 2606-2624.

SUN X., OLOFSSON M., ANDERSSON P. S., FRY B., LEGRAND C., HUMBORG C., MÖRTH C., 2014: Effects of growth and dissolution on the fractionation of silicon isotopes by estuarine diatoms, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130: 156-166.

WOMBACHER F., REHKÄMPER M., MEZGER K., BISCHOFF A., MÜNKER C., 2008: Cadmium stable isotope cosmochemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 646-667.

WEI R., GUO Q., YU G., KONG J., LI S., SONG Z., HU J., TIAN L., HANA X., OKOLI C. P., 2018: Stable isotope fractionation during uptake and translocation of cadmium by tolerant *Ricinus communis* and hyperaccumulator *Solanum nigrum* as influenced by EDTA, *Environmental Pollution* 236: 634-644.

STERCKEMAN T., CARIGNAN J., SRAYEDDIN I., BAIZE D., CLOQUET C., 2009: Availability of soil cadmium using stable and radioactive isotope dilution, *Geoderma* 153: 372-378.

LO DICO G. M., GALVANO F., DUGO G., D'ASCENZI C., MACALUSO A., VELLA A., GIANGROSSO G., CAMMILLERI G., FERRANTELLI V., 2018: Toxic metal levels in cocoa powder and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion, *Food chemistry* 245: 1163-1168.

CHRASTNÝ V., ČADKOVÁ E., VANĚK A., TEPER L., CABALA J., KOMÁREK M., 2015: Cadmium isotope fractionation within the soil profile complicates source

identification in relation to Pb – Zn mining and smelting processes, *Chemical geology* 405: 1-9.

SCHEDIWIY S., ROSMAN K.J.R., DE LAETER J.R., 2006: Isotope fractionation of cadmium in lunar material, *Earth and Planetary Science Letters* 243: 326-335.

RIPPERGER S., REHKÄMPER M., PORCELLI D., HALLIDAY A. N., 2007: Cadmium isotope fractionation in seawater — A signature of biological activity, *Earth and Planetary Science Letters* 261: 670-684.

LOGIUDICE K., KURCHENA K., CHRISTOPHER K., SCOTT N., 2018: Exploration of stable isotope analysis for tick host identification, *Ticks and Tick-borne Diseases* 9: 151-154.

DUFFUS J. H., 2002: 'Heavy metals'—A meaningless term?, *Pure and Applied Chemistry* 74, 793–807.

Knihy

CHRASTNÝ V. et ŠILLEROVÁ H., 2016: *Analýza stabilních izotopů*. Česká zemědělská univerzita, Praha, 67 s.

Internetové zdroje

<http://www.radioaktive-strahlung.org/radioaktivitaet/zerfall.htm>, cit. 12. 4. 2018.

RICHTER R., 2004: *Těžké kovy v půdě*, Agronomická fakulta MENDELU, Brno, online:

http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm, cit. 22. 4. 2018.

