

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů
Katedra chemie



**Obsah vybraných toxických prvků ve vzorcích odebraných
z haldy u Buštěhradu**
Diplomová práce

Autor práce: Bc. Martina Klímová

Obor studia: Kvalita a zpracování zemědělských produktů

Vedoucí práce: Ing. Matyáš Orsák, Ph.D

Odborný konzultant: RNDr. Ivana Krausová, Ph.D.

©2018 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci

„Obsah vybraných toxických prvků ve vzorcích odebraných z haldy u Buštěhradu“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne

Martina Klímová

Poděkování

Ráda bych poděkovala mému vedoucímu diplomové práce Ing. Matyášovi Orsákovi, Ph.D za vedení a odborné rady při psaní diplomové práce a za jeho vstřícný a laskavý přístup. Dále bych chtěla poděkovat své konzultantce RNDr. Ivaně Krausové, Ph.D. rovněž za vstřícný a laskavý přístup, za poskytnutí studijních materiálů, odborný dohled a spolupráci na této diplomové práci. Dále děkuji mému zaměstnavateli ÚJF AV ČR v.v.i. v Řeži za poskytnutí experimentálního zařízení a času na vypracování diplomové práce. A v neposlední řadě bych poděkovala Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR, které podpořilo můj výzkum v rámci projektů LM2015056 (CANAM – Centrum akceleratorů a jaderných analytických metod), LM2015074 (Reaktory jaderného výzkumu LVR-15 a LR-0) a také Grantové agentuře ČR, která podpořila mou studii v rámci projektu P108 / 12 / G108.

Obsah vybraných toxických prvků ve vzorcích odebraných z haldy u Buštěhradu

Souhrn

Toxické prvky patří mezi nejzávažnější kontaminanty životního prostředí. Tyto prvky vykazují velmi nepříznivé účinky na lidský organismus. Například kadmium, nikl, kobalt, měď a chrom jsou zařazovány mezi toxické a karcinogenní látky. Do potravních řetězců se tyto nebezpečné látky dostávají z ovzduší, z potravin a hlavně kontaminací půdy s následnou kontaminací zemědělských plodin. Kontaminace půdy toxickými kovy a posléze zemědělských plodin již v minulosti způsobila mnoho otrav a zdravotních potíží, a proto byla vybrána pro výzkum právě Buštěhradská halda, na kterou byly v minulosti vyváženy odpady, především ze zpracování kovů. Byla uvažována hypotéza o nadlimitních množstvích toxických prvků. Z jednotlivých míst Buštěhradské haldy bylo pro analýzu odebráno 16 vzorků. Rizikové prvky v půdě jsou často detekovány různými metodami, které mohou být destruktivní a ne příliš citlivé. V diplomové práci byly ve vzorcích analyzovány - vanad, chrom, kobalt, nikl, měď, zinek, arsen, brom, molybden, kadmium, wolfram, rtuť a olovo. Pro jejich stanovení a kvantifikaci byly proto použity následující metody: neutronová aktivační analýza, fotonová aktivační analýza a rtuť byla analyzována pomocí analyzátoru rtuti (AMA254). Aktivační analýzy byly prováděny v laboratořích ÚJF AV ČR. Analýza rtuti byla prováděna v laboratoři ČZU.

Provedenými analýzami byla potvrzena hypotéza, že obsahy toxických prvků jsou v dané lokalitě nadlimitní a že je půda velkým zdrojem kontaminace pro rostliny, rostoucí na haldě. V jednom ze vzorků byla norma překročena až mnohonásobně ve všech toxických prvcích. V současné době není halda oplocena, a proto je tato oblast volně přístupná a díky vysokému obsahu prvků vysoce riziková.

Klíčová slova

neutronová aktivační analýza, fotonová aktivační analýza, halda, struska, popel, toxické kovy

Content of selected toxic elements in samples taken from "Buštěhrad" heap

Summary

Toxic elements belong among the most serious environmental contaminants. These elements have very adverse effects on the human organism. For example, cadmium, nickel, cobalt, copper and chromium are classified as very toxic and carcinogenic substances. These highly dangerous substances come into the food chain from the atmosphere, food and mainly from soil contamination, with the subsequent contamination of agricultural crops. Contamination of soils and agricultural crops with toxic metals has caused many poisoning and health problems in the past. Therefore Buštěhrad heap was selected for research. Waste, mainly from metal processing was exported on the heap. A hypothesis of exceeding the limit of toxic elements was expected. From the individual places of the Buštěhrad heap, were taken 16 samples for analysis. Hazardous elements in soil are often detected by various methods, which can be destructive and not too sensitive. In my diploma thesis were selected vanadium, chromium, cobalt, nickel, copper, zinc, arsenic, bromine, molybdenum, cadmium, tungsten, mercury and lead were analyzed. For their determination and quantification were used the following methods: Neutron Activation Analysis, Photon Activation Analysis and Mercury were analyzed by the Mercury Analyzer (AMA 254). Activation analyses were performed in the laboratories of Nuclear Physics Institute of the Czech Academy of Sciences. Mercury analysis was carried out in the laboratory of the University of Life Sciences.

These analyses confirmed the hypothesis that there are exceeding contents of the toxic elements in this place and that the soil is a large source of contamination for plants, which grow on the heap. In one of the samples, the standard was exceeded by many times in all the toxic elements. At present, the heap is not fenced, and therefore the area is freely accessible and the heap is very hazardous due to high content of toxic elements.

Key Words

neutron activation analysis, photon activation analysis, heap, slag, ash, toxic metals

Obsah

1. ÚVOD	1
2. CÍL PRÁCE	2
3. BUŠTĚHRADSKÁ HALDA	3
3.1 Procesy, které probíhají uvnitř haldy	5
3.2 Halda jako industriální příroda	6
4. RIZIKOVÉ A TOXICKÉ PRVKY	7
4.1 Vanad	9
4.2 Chrom.....	10
4.3 Kobalt.....	11
4.4 Nikl.....	11
4.5 Měď	12
4.6 Zinek	14
4.7 Arsen	15
4.8 Brom.....	17
4.9 Molybden	18
4.10 Kadmium.....	19
4.11 Wolfram	20
4.12 Rtuť	21
4.13 Olovo.....	22
5. RIZIKOVÉ PRVKY V PŮDÁCH	24
5.1 Zdroje kontaminace v půdách	24
5.2 Faktory ovlivňující mobilitu prvku v půdě	26
5.2.1 Vanad.....	30
5.2.2 Chrom.....	31
5.2.3 Kobalt	32
5.2.4 Nikl.....	32
5.2.5 Měď	33
5.2.6 Zinek.....	34
5.2.7 Arsen	35
5.2.8 Brom.....	36
5.2.9 Molybden.....	36

5.2.10 Kadmium	36
5.2.11 Wolfram.....	37
5.2.12 Rtuť.....	38
5.2.13 Olovo	38
5.3 Fytoremediace	39
6. TOXIKOLOGIE VYBRANÝCH PRVKŮ	41
6.1 Toxikologie vanadu.....	43
6.2 Toxikologie chromu	43
6.3 Toxikologie kobaltu	44
6.4 Toxikologie niklu	45
6.5 Toxikologie mědi	45
6.6 Toxikologie zinku	46
6.7 Toxikologie arsenu.....	47
6.8 Toxikologie bromu.....	48
6.9 Toxikologie molybdenu	49
6.10 Toxikologie kadmia	49
6.11 Toxikologie wolframu.....	50
6.12 Toxikologie rtuti	50
6.13 Toxikologie olova	51
7. AKTIVAČNÍ ANALÝZA	53
7.1 Neutronová aktivační analýza	53
7.2 Fotonová (gama) aktivační analýza	56
7.3 Jaderný reaktor	60
7.4 Mikrotron MT 25	61
8. ANALYZÁTOR RTUTI (AMA 254)	64
9. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	65
9.1. Vzorkování.....	65
9.2 Příprava vzorků pro INAA a IPAA.....	67
9.2.1 Příprava vzorků na INAA.....	67
9.3 Příprava standardů prvků na INAA a IPAA	69
9.4 Aktivace	70
9.4.1 Aktivace neutrony v jaderném reaktoru (INAA)	70
9.4.2 Aktivace fotony z mikrotronu (IPAA)	71

9.5	Spektrometrické měření záření γ	72
9.6	Měření rtuti pomocí AMA 254	72
9.6.1	Popis přístroje a účel	72
9.6.2	Metodika.....	72
9.7	Stanovení aktivní půdní reakce vzorků	73
9.7.1	Metodika.....	73
10.	VÝSLEDKY	75
10.1	Výsledky toxických prvků ve vzorcích půd, stanovené metodami INAA a IPAA.....	75
10.1.1	Vanad.....	75
10.1.2	Chrom.....	76
10.1.3	Kobalt	78
10.1.4	Nikl.....	79
10.1.5	Měď	80
10.1.6	Zinek.....	80
10.1.7	Arsen	81
10.1.8	Brom.....	82
10.1.9	Molybden.....	83
10.1.10	Kadmium	84
10.1.11	Wolfram.....	84
10.1.12	Olovo	85
10.2	Vyhodnocení měření rtuti pomocí analyzátoru rtuti (AMA 254)	86
10.2.1	Rtuť.....	86
10.3	Vyhodnocení půdní reakce vzorků	88
10.4	Statistické vyhodnocení	88
11.	DISKUZE	92
11.1	Zhodnocení obsahu prvků ve vzorcích, v odběrových místech, jejich mobility v půdě a spolehlivosti výsledků	92
11.2	Porovnání použitých metod s ostatními analytickými metodami pro zjištění obsahu prvků v půdách.....	101
11.3	Porovnání výsledků s výsledky jiných studií.....	103
12.	ZÁVĚR	105
13.	ZDROJE.....	107
13.1	Použitá literatura	107
13.2	Elektronické zdroje	116

13.3 Vybrané legislativní dokumenty	118
13.4 Vysokoškolské kvalifikační práce / Nepublikované práce	118
13.5 Ostatní zdroje	119
14. SEZNAM ZKRATEK	120
15. SEZNAM TABULEK	120
16. SEZNAM OBRÁZKŮ.....	123
17. SEZNAM GRAFŮ	124
18. SEZNAM PŘÍLOH.....	125

1. ÚVOD

V současné době se lidé stále častěji zajímají o zdravý životní styl, a proto je velmi důležité sledovat složení různých potravin. Největší kontaminace půdy a posléze potravního řetězce je způsobena hlavně antropogenními zdroji, a to zejména odpady ze zpracování a výroby kovů. Z tohoto důvodu jsem si vybrala právě Buštěhradskou haldu, což je terénní útvar rozkládající se mezi obcemi Kladno-Vrapice, Stehelčevy a Buštěhradem. Tato halda fungovala v 50. až 80. letech jako skládka hutí a strusky z kladenských a mnoha jiných provozů a kovovýroben. Po neúspěšných pokusech člověka haldu uměle zalesnit si příroda našla vlastní cestu a s velkým obsahem kontaminantů v půdě si poradila sama. Dnes je halda pokrytá rumištní a pouštní vegetací půdy a je útočištěm zajíců, bažantů a různé zvěře. Nicméně v půdě je stále přítomno mnoho těžkých kovů, které jsou zadržovány kořeny rostlin a hub. Halda není oplocena, a proto obyvatelé, kteří neznají historii haldy, mohou neomezeně z lesa na haldu chodit a sbírat různé plodiny a houby, což může být z hlediska vysokého obsahu rizikových těžkých kovů, z nichž většina je toxických, velmi nebezpečné.

2. CÍL PRÁCE

Cílem mé diplomové práce bylo odebrat definované vzorky materiálu z haldy u Buštěhradu. Dále stanovit obsahy prvků ve vzorcích aktivačními analýzami v laboratořích Ústavu jaderné fyziky AVČR v.v.i, v Praze-Karlíně a také v laboratoři ČZU stanovit obsah rtuti. Mým úkolem bylo dále výsledky statisticky vyhodnotit, případně porovnat s výsledky stanovenými jinou analytickou metodou a na základě získaných výsledků posoudit přítomnost toxických prvků a jejich obsah vzhledem k hygienickým (legislativním) limitům.

V rámci řešení byl dále určen tento cíl:

- Vypracování literární rešerše na téma úlohy.

Hypotézy:

- Aktivační analýzy jsou vhodnými metodami pro stanovení relativně širokého spektra prvků
- Stanovené obsahy především toxických kovů budou překračovat hygienické (legislativní) limity pro půdu
- Obsahy prvků se budou lišit v závislosti na místě odběru na haldě
- Halda je zdrojem kontaminace i pro rostliny, které na ni rostou

3. BUŠTĚHRADSKÁ HALDA

Buštěhradská halda se rozprostírá mezi obcemi Stehelčevy a Buštěhrad, konkrétně 5 km od středu Kladna a 18 km severozápadně od Pražského hradu, nad údolím Dřetovického potoka (viz Obr. 1 a Obr. 2). Tento potok společně s Vinořským potokem je zařazen mezi nejvíce znečištěné potoky středních Čech. V obou povodích se ročně pohybuje několik tun rizikových prvků jako je Pb, Zn, Cu a Cd, které se sem dostávali z kladenské Kablovky a závodu PAL ve Kbelích. V obou případech jsou díky sedimentačním nádržím snižovány koncentrace stopových prvků o 2 řády, ale velkým rizikem mohou být tyto nádrže v období povodní, při kterých může docházet k významným přesunům kontaminovaných zemin (Kukal a Reichman, 2000).



Obr. 1 Halda v létě 2017 (pohled od vstupu z lesa)



Obr. 2 Halda v létě 2017 (pohled směrem k Brandýsku)

Buštěhradská halda se rozkládá na ploše 55 ha a temeno vytváří plochý obdélníkový útvar o rozměrech 600x800 m. Výška se pohybuje mezi 20 m směrem k Lidicím a 60 m směrem k Dřetovickému potoku. Podloží haldy je tvořeno nejprve pruhem turonských opuk a posléze je halda tvořena vrstvou zvětralého proterozoika, směrem k Brandýsku se rozprostírá vrstva karbonských arkoz, díky kterým může povrchová vrstva komunikovat s podzemními vrstvami vody.

Halda vznikla na počátku 60. let a byla využívána do let 90. Fungovala jako úložiště hutních strusek a elektrárenského popílku. Její složení je velmi nevyrovnané. Prostřednictvím železnice je halda spojena s hlavními hutními kladenskými a průmyslovými provozy. Architektura haldy je dána přírůstkovými liniemi jednotlivých let. Geologickým průzkumem haldy bylo zjištěno, že nejzajímavější část haldy byla nasypana před rokem 1975

a obsahuje přibližně 0,8 mil. tun železa. Průměrné složení na základě geologického průzkumu bylo 45 % Fe, 1 % Cr, 0,85 % Mn a až desetina procenta těžkých kovů.

Materiál haldy (viz Obr. 3) je svým složením podoben neovulkanické hornině blízké Vinařické hory. Charakteristickým rysem pro tento materiál je střídání struskovitých a popelovitých partií. Struska byla v mnoha případech vylévána ve žhavém stavu. Ocelářské strusky, které jsou v haldě majoritní, obsahují 40 % SiO₂, 5–7 % Al₂O₃ a 26–34 % CaO. Minoritně strusky obsahují 0,4 % Cr a Al, 0,9 % Mn a 0,03–0,08 % Zn a 0,03–0,06 % Pb (Cílek, 2002).



Obr. 3 Pohled na materiál haldy (v popředí kusy železa) (Cílek, 2002)

3.1 Procesy, které probíhají uvnitř haldy

- Fumaroly – koncem 80. let bylo objeveno, že na haldě dochází k výronům páry a oxidu uhličitého z půdy. Tyto páry mají okolo 30–40 °C.

- Subsidence – Bylo zjištěno, že povrch haldy místy klesá, což může být způsobeno sesedáním následkem vplavování např. popílku do hrubozrnného materiálu
- Uvolňování karbonátu – na některých místech haldy žije populace plže *Xerolenta obvia*. Tímto plžem je indikována dostupnost karbonátu.
- Zvětrávání a loužitelnost prvků – Velkým problémem je uvolňování stopových prvků z kovových strusek, mobilita těchto prvků je podpořena kyselou reakcí půdy, a tak tento proces zatím není příliš výrazný díky neutralitě až alkalické reakci půdy (Cílek, 2002).

3.2 Halda jako industriální příroda

Již v minulosti začala halda zarůstat vegetací, a tak se pomalu stává jedním z nejkrásnějších koutů Kladenska. V zimě se sem stahují velká hejna bažantů a tlupy zajíců. Velmi zajímavá je přítomnost zaječích pelechů, zajáci využívají s oblibou v zimě teplo haldy. Na vrcholu haldy se postupem času vytvořila jakási stolová hora, která je substrátem a svou pozicí i mikroklimatem velmi odlišná od okolní krajiny (Cílek, 2002).

4. RIZIKOVÉ A TOXICKÉ PRVKY

Jako rizikové jsou označovány ty prvky, které jsou nebezpečné pro zdraví a život člověka (viz Obr. 1). Nebezpečné mohou být tím, že vytvářejí sloučeniny, které jsou toxické, karcinogenní, mutagenní nebo jinak ohrožují zdraví. Tyto prvky jsou často označovány jako těžké kovy (TK). Do této skupiny patří všechny prvky, jejichž měrná hmotnost je vyšší než 5 g.cm⁻¹ (Škarpa, 2011; Kalina, 2004).

Do rizikových prvků se zařazují toxické kovy a metaloidy. Ke kovům je řazeno asi osmdesát prvků periodické soustavy a z nich 30 se označuje za toxické kovy, případně těžké (Kafka a Punčochářová, 2002). Mezi nejzávažnější prvky v životním prostředí jsou zařazovány prvky s relativně malým zastoupením v ekosystémech a nízkou hranicí toxicity. Mezi nejnebezpečnější prvky se zařazují kadmium, olovo, rtuť, dále zinek, nikl, měď, chrom, arsen, molybden, kobalt, cín a také potencionálně toxické prvky vanad, beryllium, thorium a selen (Zrůst, 2003). Skupina těžkých kovů je velká skupina prvků, která představuje určité riziko pro biotické systémy. Jako stopové kovy jsou označovány kovy, které se vyskytují v prostředí a v organismu jen ve velmi malých koncentracích. Jsou uváděny obvykle v jednotkách ppm (mg.kg⁻¹, 10⁻⁴ %). Toxické (rizikové) prvky (viz Tab. 1) jsou takové prvky, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka a ostatní biotické složky ekosystému (Kafka a Punčochářová, 2002). Některé těžké kovy působí toxicky na člověka, zvířata i rostliny (např. rtuť, olovo, kadmium) (Kalina, 2004).

Tab. 1 Nejdůležitější zdroje kontaminace rizikovými prvky (Kafka a Punčochářová, 2002)

Rizikový prvek	Zdroj kontaminace
Olovo	Úpravny rud, hutě, rafinerie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, olovnaté sklo, přípravky do glazur, hnojiva, insekticidy, spalování fosilních paliv, používání olovnatého benzínu.
Arsen	Zpracování rud, aditiva do skla, hnojiva, insekticidy, kouření, léčiva pro veterinární medicínu, ochranné prostředky na dřevo.
Měď	Elektrotechnický materiál, slitiny (mosazi, bronzy), komunální odpad, chemický průmysl, fungicidy, měděné dráty a plechy.
Zinek	Galvanizace, pigmenty do barev a keramických glazur, slitiny (mosazi, bronzy), zemědělství, komunální odpad, kouření.
Kadmium	Doprovodný kov v zinkových a olovených rudách, fosforečná hnojiva, pigmenty pro barvy a plasty, baterie, spalování fosilních paliv, kouření.

Rtuť	Zpracování rud, herbicidy, fungicidy, elektrochemie, katalytické procesy, baterie, lékařství (teploměry, zubní amalgamy), spalování fosilních paliv.
Chrom	Chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, zpracování kůže, výroba cementu, pokovování, slitiny, spalování fosilních paliv.
Nikl	Úpravny rud, hutě, rafinerie, baterie, pokovování, slitiny, kosmetické přípravky (šampony, laky na vlasy), kouření.

Periodická tabulka prvků

1 H 1.008																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.20	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.0	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.8	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.7	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.2
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	58 Hf 178.5	59 Ta 180.1	60 W 183.9	61 Re 186.2	62 Os 190.2	63 Ir 192.2	64 Pt 195.1	65 Au 197.0	66 Hg 200.6	67 Tl 204.4	68 Pb 207.2	69 Bi 209.0	70 Po (209)	71 At (210)	72 Rn (222)
87 Fr 223.0	88 Ra 226.0	89 Ac 227.0	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (292)		

58 Ce 140.1	59 Pr 141.0	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 153.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
90 Th 232.4	91 Pa 231.4	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (240)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (248)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (257)	102 No (259)	103 Lr (262)

Obr. 4 Vybrané rizikové prvky (labguide.cz)

Pro analýzu a výzkum bylo vybráno 13 označených rizikových/toxických prvků periodické soustavy, které byly pro přehlednost v jednotlivých kapitolách srovnány podle protonového čísla.

4.1 Vanad

Tab. 2 Vanad a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
V.B	50,94	23	3380 °C	1980 ± 10 °C

Vanad je šedý kov, ve sloučeninách se vyskytuje v oxidačních stupních jako, V^{+3} , V^{4+} , V^{5+} , z nichž nejčastější je V^{5+} (Becko et al., 1995). Obsah vanadu v zemské kůře se pohybuje okolo 138 mg.kg^{-1} (Rudnik, 2003). Vanad byl objeven v roce 1830 N. G. Sefstromem v některých švédských železných rudách a pro bohatost a rozmanitost barev jeho sloučenin byl nový prvek pojmenován vanad po skandinávské bohyni krásy Vanadis (Greenwood a Earnshaw, 1993). Základní charakteristiky vanadu jsou uvedeny v tabulce 2. Dosud je známo více než 60 minerálů, obsahujících vanad, avšak doluje se pouze karnatit $K(UO_2) \cdot (VO_4)$, $(VO_4)_2$ a vanadinit. Prvek je obsažen v nízkých koncentracích ve fosilních palivech, získáván je extrakcí z elektrárenského popílku a jako vedlejší produkt při metalurgii titanu a železa. Většina produkce vanadu je používána při výrobě konstrukčních ocelí (obsah kolem 0,1 % V) a některých speciálních slitin. V chemickém průmyslu je využíván jako katalyzátor při výrobě kyseliny sírové, při výrobě barviv a plastů (Bencko et al., 1995).

Sloučeniny pětimocného vanadu jsou biologicky 3 – 5x dostupnější než sloučeniny čtyřmocného vanadu. Podobně jako chrom i vanad podporuje účinnost štítné žlázy a u nemocných cukrovkou podporuje činnost inzulínu (Mach, 2012). Vanad je dále používán jako přísada do oceli, s přítomným uhlíkem tvoří V_4C_3 , který je rozptýlen a tím zjemňuje zrnitou strukturu oceli. Přídavkem vanadu do oceli je zvyšována, zvláště za vysokých teplot, odolnost k opotřebení. Tyto oceli jsou uplatňovány při výrobě nožů a pružin vysoké řezné rychlosti (Greenwood a Earnshaw, 1993).

4.2 Chrom

Tab. 3 Chrom a jeho charakteristiky (Lepora, 2006)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
VI.B	51,99	24	2671 °C	1907 °C

Chrom je stříbro-šedý lesklý kov a tvoří několik izotopů (Lepora, 2006). Chrom byl objeven v roce 1798 Vaquelinem v sibiřském krokoitu (Bencko et al., 1995). Nově objevený prvek byl nazván chrom (řecky chroma - barva) podle zbarvených sloučenin (Greenwood a Earnshaw, 1993). Základní charakteristiky chromu jsou uvedeny v tabulce 3.

Obsah chromu v zemské kůře se pohybuje v rozmezí 135 mg.kg⁻¹ (Rudnik, 2003). V trojmocné formě je biogenním prvkem, který se významně podílí na metabolismu cukrů. Toxické vlastnosti, zejména alergenní a karcinogenní účinky, jsou přičítány jeho šestimocné formě (Bencko et al., 1995). Vlastnostmi je podoben železu, oba jsou to tvrdé kovy s vysokými body tání, body varu a s velmi dobrou schopností vést elektrický proud (Lepora, 2006). Jeho nejznámější ruda je chromit (FeCr₂O₄), ve které je část oxidu železnatého nahrazena oxidem hořečnatým, tento minerál obsahuje obvykle i křemičité příměsi v různém obsahu. V nejkvalitnějších rudách je obsažen oxid chromitý v množství kolem 0,5 % hmotnosti. Trojmocný chrom je velmi významný v metabolismu inzulínu jako tzv. „glucose tolerance factor“ a hraje významnou úlohu v metabolických reakcích například v aktivaci tromboplastinu atd. Ve formě šestimocné je účinným oxidačním činidlem, odpovědným za rozhodující část toxických účinků tohoto prvku (Bencko et al., 1995). Čistý chrom není schopen reagovat s různými sloučeninami, a proto je velmi stabilní vůči korozím. V důsledku toho je stále více používán k pochromování například u železných materiálů jako ochrana před rží (Lepora, 2006). Použití čistého chromu je omezeno jeho nízkou tažností za normální teploty. Hlavní upotřebení nachází chrom ve výrobě neželezných slitin. Kromě pochromování se používá i k dekoračním účelům a pro ochranné účely (Greenwood a Earnshaw, 1993). V běžném životě je obsažen v nerezové oceli a je také používán na výrobu automobilových nárazníků. Sloučeniny chromu jsou jasně zbarvené, často tvoří barvy rubínu i smaragdu. Proto jsou často výchozí látkou pro výrobu laků a barviv. Na začátku 19. století byl lidmi hojně používán, především v podobě barvy na textil (Lepora, 2006). Chroman sodný, který vzniká při výrobě kovového chromu, je obvykle výchozí látkou k průmyslové výrobě všech důležitých sloučenin (Greenwood a Earnshaw, 1993).

4.3 Kobalt

Tab. 4 Kobalt a jeho charakteristiky (Greenwood a Earnshaw, 1993)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
VIII.A	58,93	27	5252 °C	2723 °C

Kobalt je lesklý, ferromagnetický kov s modrostříbrným vzhledem. Nad 1000 °C své ferromagnetické vlastnosti ztrácí. Nejčastěji je nalézán v oxidačních stavech II–IV (Greenwood a Earnshaw, 1993). Základní charakteristiky kobaltu jsou uvedeny v tabulce 4.

Obsah kobaltu v zemské kůře se pohybuje v okolo 27 mg.kg⁻¹ (Rudnik, 2003). Kobalt vytváří v přírodě mnoho izotopů. Byl používán již před 2000 lety k barvení skla a hrců, ale až v roce 1739 švédský chemik Georg Brandt poukázal na přítomnost neznámého prvku, způsobujícího modré zbarvení, který byl posléze pojmenován „Cobalt Rex“. Známý je Co-60, který má poměrně dlouhý poločas přeměny 5 let. Tento izotop kobaltu je používán jako zdroj radioaktivního záření např. v medicíně při ozařování nádorů nebo v metalurgii při hledání vnitřních defektů v materiálu (Greenwood a Earnshaw, 1993). Je velmi podobný železu, též tvrdý s vysokým bodem varu a tání. Jako další kovy je schopen vést velmi dobře elektrický proud. Kobalt je alotropní, a tak se vyskytuje v různých fyzikálních formách. Kobalt se nenachází v přírodě v čisté formě, ale je obsažen v minerálech např. v kobaltokalcitu (CoCO₃). Kobalt je zařazován mezi esenciální prvky pro lidi a zvířata. Jako dalších 26 prvků i kobalt je stavební složkou lidského těla. Kobaltem je tvořena centrální molekula ve vitamínu B₁₂, který je nezbytný pro krvetvorbu, V praxi je využíván v metalurgii (Watt, 2007).

4.4 Nikl

Tab. 5 Nikl a jeho charakteristiky (Sparrow, 2005)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
VIII.B	58,69	28	2732 °C	1453 °C

Nikl je stříbro-bílý kov, svými vlastnostmi se podobá železu, mědi a kobaltu. Nikl tvoří 5 stabilních izotopů a využívá se v mnoha oblastech průmyslu (Sparrow, 2005). Obsah

niklu v zemské kůře se pohybuje v okolo $59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnik, 2003). Základní charakteristiky niklu jsou uvedeny v tabulce 5.

Nikl, po jeho odlišení od železa a kobaltu, byl objeven švédským badatelem A. Cronstedtem v roce 1751 při rozboru nikelinu, od něhož byl Cronstedtem odvozen název. Kovový nikl je součástí železných meteoritů, jinak se vyskytuje pouze ve vazbě se sírou, arzenem, antimonem nebo vázaný na kyselinu křemičitou. Pro rostliny a některé živočichy je nezbytným esenciálním prvkem. Z biologických účinků jsou nejzávažnější jeho alergenní a karcinogenní účinky (Greenwood a Earnshaw, 1993).

V přírodě se čistý nikl vyskytuje velmi vzácně. Spíše se objevuje v podobě minerálů nebo v různých rudách ve formě křemičitanů a sulfidů. Pokud se zřídka vyskytne čistý, je schopen vytvářet krystaly (Sparrow, 2005; Bencko et al., 1995). Z minerálů jsou to již výše zmíněný nikelin NiAs , v němž bývá Ni v různém poměru zastoupeno železo, chloantit NiAs_2 , millerit NiS , síroarzenit, gersdoffit NiAs_2 , síroantimonit ullmanit NiSbS . Dále křemičitan hořečnato-nikelnatý – garnierit $(\text{NiMg})\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který obvykle obsahuje značný podíl železa (Bencko et al., 1995). Nikl je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem a dvacátým druhým prvkem. Kromě toho, že je součástí četných slitin, slouží také ke galvanickému pokovování a takto nanesené vrstvy tvoří ideální podklad pro elektrolytické chromování (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Z rud niklu jsou vyráběny například přístroje. Ale mezi jeho nejvýznamnější použití je zařazováno hlavně použití na výrobu nerezové oceli (hrnce, pánve, nože a různé kuchyňské vybavení) (Sparrow, 2005). V menším měřítku se nikl uplatňuje jako katalyzátor při ztužování tuků a v akumulátorových bateriích. Nikl je feromagnetický, ale ne do takové míry jako železo nebo kobalt (Greenwood a Earnshaw, 1993).

4.5 Měď

Tab. 6 Měď a její charakteristiky (Greenwood a Earnshaw, 1993)

Skupina v PT	A_r	Z	Bod varu	Bod tání
I.B	63	29	2567 °C	1083,4 °C

Měď je měkký, oranžovohnědý kov, který je používán lidmi už 7000 let. V dávných dobách z ní byl vyráběn bronz, ze kterého byly vyráběny nástroje popř. zbraně (Beatty, 2001).

V přírodě je obvykle v jednomocném nebo dvojmocném stavu. Ve dvojmocném stavu je izomorfní se Zn^{2+} , Mg^{2+} a Fe^{2+} (Greenwood a Earnshaw, 1993). Základní charakteristiky mědi jsou uvedeny v tabulce 6.

Obsah mědi v zemské kůře se pohybuje okolo $26,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Rudnik, 2003). V krystalické formě je načervenalým kovem. Měď je dobře kujná, tažná a je dobrým vodičem tepla a elektrického proudu (Greenwood a Earnshaw, 1993). I v malém množství může být měď toxická pro zvířata a rostliny (Beatty, 2001). Je zařazována mezi prvky, které jsou pro člověka na jedné straně esenciální a na druhé straně potencionálně toxické. Je důležitým katalyzátorem syntézy hemů a absorpce železa. Po zinku a železe je měď třetím nejhojnějším stopovým prvkem v těle. Měď je vzácný kov jako stříbro a zlato (Barceloux, 1999).

Kovová měď, sloučeniny mědi nebo slitiny, obsahující měď, byly používány člověkem již v prehistorické době. Římané nazývali měď „aes cyprum“ a později cuprum, protože v té době byla měď těžena na Kypru (Greenwood a Earnshaw, 1993). V době bronzové hrála měď spolu s cínem velkou roli, tato doba se odehrávala zhruba 3500 př. n. l. Bronz a výrobky z něho byly vyráběny už mnohem dříve, ale zásadní průlom a rozšíření výroby nastalo v Evropě a Asii. Postupně byla tato ruda a výrobky z ní, převážně meče a zbraně, rozšířena do celého světa. Ačkoliv to byl v té době velký objev, s dobou železnou nastal útlum bronzu a tedy i mědi, a začala „železná éra“ (Beatty, 2001).

Do hlavních rud, obsahujících měď lze zařadit například kuprit (Cu_2O), malachit [$Cu(OH)_2.CuCO_3$], azurit [$Cu(OH)_2.2CuCO_3$], chalkosin (Cu_2S) a bornit ($CuFeS_4$). Z větší části je měď v rudách ve formě sulfidů, menší část ve formě uhličitánů a oxidů. V přírodě se může vyskytovat jako čistý bílý kov. Podle odhadů je v této formě tvořeno 6 % světových zásob mědi. Z rud je měď získávána tavením (hlavně sirné rudy), na mokré cestě loužením a následným vysrážením (cementováním), elektrolýzou nebo přímou redukcí sulfidických rud koksem. V roce 1970 bylo dosaženo celkové produkce mědi asi 6 mil.tun. Polovina produkce mědi je spotřebována na výrobu elektrotechnických zařízení (Bencko et al., 1995 a Greenwood a Earnshaw, 1993).

Měď je nejčastěji používána ve výrobě elektrických vodičů, v menší míře je využívána jako přísada do mincovních slitin, běžných bronzí, mosazi a speciálních slitin jako je např. Monelova slitina, která je schopna velmi dobře vést elektrický proud, a proto je používána na

výrobu kabelů elektrického vedení (Greenwood a Earnshaw, 1993). Díky své barvě je začleňována mezi dekorativní kovy, které se používají např. k ražbám a tvorbě ornamentů (Beatty, 2001).

4.6 Zinek

Tab. 7 Zinek a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
II.B	65,4	27	907 °C	420 °C

V krystalické formě je modravě bílým kovem. Nejčastěji se vyskytuje v oxidačním stavu +2 (Bencko et al., 1995). Zinek se v zemské kůře objevuje v hodnotách 72 mg.kg⁻¹ (Rudnik, 2003). Základní charakteristiky zinku jsou uvedeny v tabulce 7.

Zinek je relativně měkký kov, který snadno reaguje jak s anorganickými kyselinami, tak s organickými látkami (Bencko et al., 1995). Čistý zinek je křehký, modrobílý kov, patřící do skupiny přechodných kovů. Jako první byl popsán německým vědcem Georgem Bauerem, zvaným Agricola, bílý kov dnes známý jako zinek. Agricola uviděl tento kov zcela náhodně, když se snažil purifikačními postupy vyčistit rudu olova a stříbra. Čistý zinek velmi rychle reaguje s kyslíkem a vlhkostí na vzduchu. Touto reakcí je utvářena na povrchu kovu tenká tmavě šedá vrstva ZnO (Gray, 2006).

V průmyslu je nejčastěji užíván ZnO, který je ve většině rozpouštědel málo rozpustný (Bencko et al., 1995). Zinek je jako kov tvořen velkým množstvím malých krystalů, které nejsou viditelné pouhým okem. Zinek je nejčastěji získáván redukcí ZnO dřevěným uhlím při teplotě 1000 °C nebo i vyšší. Výroba zinku, kterého přes 90 % pochází ze sulfidických rud, začíná obvykle koncentrací rudy sedimentačními nebo flotačními technikami a pražením získaného koncentráту na oxid. ZnO je nadále zpracováván elektrolyticky nebo tavením s koksem.

Zinek je jeden z nejdůležitějších a zřejmě nezbytných kovů. V těle dospělého člověka je obsaženo asi 2 g zinku, ale přestože enzymy obsahující Zn jsou přítomné ve většině buněk těla, je jeho koncentrace velice nízká. Z enzymů obsahujících zinek byla největší pozornost věnována karboxypeptidase. Karboxypeptidasa A katalyzuje v procesu trávení hydrolyzu koncové peptidické vazby v bílkovinách. Zinek je široce využíván, nejdůležitější jeho využití

je na antikoroziční přípravky, na které se spotřebuje 35–40 % produkce. Kromě mosazi je zinek součástí mnoha speciálních slitin pro odlévání do kokil. V současné době se převážná část lití pod tlakem provádí právě těmito slitinami (Gray, 2006).

Zinek je používán ke galvanizaci, takže je často nanášen na povrch a tvoří povrchovou vrstvu výrobků z ocele. Touto galvanizovanou ocelí jsou tvořeny součásti aut, dále lodní trupy a šrouby (Gray, 2006). Zinkové plechy jsou používány k pokrývání střech a velká množství zinku jsou používána k výrobě suchých článků (Greenwood a Earnshaw, 1993). Dále je možno ho používat k čištění vody a k výrobě velkých baterií (Gray, 2006; Greenwood a Earnshaw, 1993).

4.7 Arsen

Tab. 8 Arsen a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A_r	Z	Bod varu	Bod tání
V.A	74,11	33	614 °C	817 °C

Čistý arsen je stříbro-šedý tuhý materiál (Cooper, 2007). Arsen je zařazován mezi polokovy a ve společnosti antimonu, bismutu, dusíku a fosforu se zařazuje mezi nejstarší lidstvu známé prvky. S vlastnostmi sloučenin arsenu a zvláště sulfidu arsenitého byli obeznámeni lékaři i traviči od 5. století př. n. l. V dnešní době se však tyto sloučeniny pro lékařství a travičství nevyužívají (Greenwood a Earnshaw, 1993). Základní charakteristiky arsenu jsou uvedeny v tabulce 8.

Obsah arsenu v zemské kůře je v rozmezí okolo 2,5 mg.kg⁻¹ (Rudnik, 2003). Jeho název byl odvozen z řeckého arsenikon, což znamená mocný, silný, účinný (Bencko et al., 1995). Elementární arsen byl poprvé izolován a získán vědcem Albertem Magnusem ve 13. století, který ho získal prostřednictvím zahřátí auripigmentu a mýdla (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Tento prvek je součástí sloučenin, především ve formě sulfidů a vyskytuje se hlavně v oxidačních stavech +III a +V. Mezi nejrozšířenější formu arsenu patří arsenopyrit. Sulfidy arsenu se vyskytují v doprovodu dalších kovů, hlavně v doprovodu olova, stříbra, mědi, niklu, antimonu, kobaltu a železa. A proto je arsen možno získat jako druhotný produkt při zpracování těchto rud. Významné bylo využití arsenu ve 40. letech na pesticidy, herbicidy

a hlavně na insekticidy, tímto faktem bylo způsobeno, že produkce stoupala. Postupem času se začaly arsenové pesticidy nahrazovat pesticidy s menší akutní toxicitou (DDT), a proto bylo jejich použití rapidně sníženo (Bencko et al., 1995). Arsen je chalkofilní, a proto se vyskytuje hlavně ve sloučeninách s chalkogeny, hlavně se S, Se a Te a velmi málo jako sloučenina oxidů či křemičitanů. Minerály arsenu jsou rozšířeny po celém světě a v menším množství jsou nalézány volně. Mezi běžné minerály jsou zařazovány: realgar (As_4S_4), auripigment (As_2S_3) a arsenolit (As_2O_3). Arsenidy Fe, Co, Ni, podvojně a směsné sulfidy jsou součástí další řady minerálů např. loellingitu (FeAs_2), saffloritu (CoAs), smaltinu (CoAs_2), nikelinu (NiAs), kobaltinu (CoAsS), arsenopyritu a dalších sloučenin. Kovová forma arsenu je získávána tavením FeAs_2 nebo FeAsS při teplotě dosahující až $700\text{ }^\circ\text{C}$ za nepřístupu vzduchu. Oxid arsenitý je získáván při výrobě koncentrátů Cu a Pb (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Arsen je využitelný v širokém spektru oborů, pokud je smíchán s kovy, činí je tvrdšími. Používá se jako materiál do mikročipů a elektronických zařízení jako jsou počítače. Dále je využíván v pyrotechnice ke tvorbě kouře a blesků nebo při čištění skla (Cooper, 2007). Arsen v minulosti nalézal využití ve stomatologii k umrtvení zubní dřevě a k léčbě jejího zánětu. Některé z arsenidů jsou uplatňovány v elektrotechnice (Šrámek, 2005). Protože arsen je často v doprovodu fosforu, je možné ho objevit v odpadních vodách z praní prádla (Malá et al., 2006). Arsenik neboli oxid arsenitý byl velmi významným vražedným jedem ve středověku. Nyní je využíván např. k odbarvování ledového skla a celkově ve sklářském průmyslu (Greenwood a Earnshaw, 1993). Oxid arsenitý (As_4O_6 nebo As_2O_3) starším názvem utrejch, otrušík se vyskytuje ve formě bílého prášku a je prudce jedovatý. Mezi další velmi jedovatou sloučeninu arsenu, v tomto případě ve formě plynu je zařazován Arsan (AsH_3). Arsan je velice jedovatý a na základě jeho rozkladu na As a H_2 při zahřívání je hojně využíván v soudním lékařství (Šrámek, 2005). Toxicita byla zjištěna dokonce u sulfidů arsenu a u elementárního arsenu (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Arsen je do půdy, vody a ovzduší uvolňován prostřednictvím různých zdrojů, buď antropogenní činností, nebo přírodními cestami, které zahrnují zvětrávání, biologickou aktivitu a vulkanickou činnost. Mezi primární antropogenní zdroje je zahrnováno hlavně spalování pevného odpadu, spalování fosilních paliv, jeho uvolňování při těžbě a zpracování kovů a také používání fungicidů, insekticidů a herbicidů, obsahujících arsen. Velmi významné

množství arsenu bylo objeveno ve výluzích z elektrárenských popílků a v některých důlních vodách (Malá et al., 2006).

4.8 Brom

Tab. 9 Brom a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A_r	Z	Bod varu	Bod tání
VII.A	79,9	35	58,78 °C	-7,2 °C

Brom je zařazen mezi halogeny, samotný se nevyskytuje, objevuje se pouze ve sloučeninách, a to většinou jako doprovod chloru. V roce 1909 bylo zjištěno H. Friedlanderem, že nádherný šarlatový pigment, o němž se píše již v Bibli a který byl znám Římany jako týrský purpur, je ve skutečnosti 6,6 dibromindigo. Toto barvivo je získáváno extrakcí z purpurových měkkýšů. Elementární brom izoloval v roce 1826 A. J. Balard z matečného roztoku, který obsahoval $MgBr_2$. První minerál, obsahující brom, bromargyrit $AgBr$, byl objeven v Mexiku v roce 1841, avšak teprve po objevení rozsáhlých strassfurtských ložisek potaše v roce 1858 se začal brom vyrábět i průmyslově. V polovině minulého století byl používán ve fotografii k přípravě $AgBr$, který je citlivý vůči světlu. Dále byl např. KBr využíván v medicíně, kde byl od roku 1857 používán jako sedativum a prostředek proti epileptickým křečím (Greenwood a Earnshaw, 1993). Brom je obsažen v lidském těle a v těle savců v hladinách $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Primárně se brom usazuje v hypofýze. Jako jednu z mnoha činností je možno uvést jeho roli v membránových výměnách (Muller, 2002). Muller (2002), uvádí, stejně jako Greenwood a Earnshaw (1993), že je brom využíván díky jeho tlumícím vlastnostem jako sedativum. Základní charakteristiky bromu jsou uvedeny v tabulce 9.

4.9 Molybden

Tab. 10 Molybden jeho charakteristiky (Lepora, 2007)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
VI.B	95,94	42	4612 °C	2617 °C

Molybden je vzácný stříbrobílý kov, nebo šedočerný prášek s extrémně vysokým bodem tání, je velice tvrdý a nelze ho snadno tvarovat (Bencko et al., 1995; Lepora, 2007). Základní charakteristiky molybdenu jsou uvedeny v tabulce 10.

Obsah molybdenu v zemské kůře se pohybuje v hodnotách okolo 0,8 mg.kg⁻¹ (Rudnik, 2003). V roce 1778 byl slavným švédským chemikem G. W. Scheelem izolován z minerálu molybdenitu (MoS₂) oxid neznámého prvku, který se doposud považoval za identický s grafitem (Greenwood a Earnshaw, 1993). Je to kov známý již od starověku, jako prvek byl poprvé izolován Hjemem v roce 1782. Může se vyskytovat v 6 oxidačních stupních: Mo⁰, Mo²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁵⁺, Mo⁶⁺. Je známo více než 50 jeho anorganických sloučenin, existují však také jeho sloučeniny organometalické. Molybden je v různých množstvích obsažen ve všech složkách životního i pracovního prostředí.

V přírodě je v malých množstvích ubikvitární (všudypřítomný), vyskytuje se však pouze ve sloučeninách. Je získáván z rud molybdenitu (MoS₂), wulfenitu (PbMoO₄) a powellitu (CaMoO₄). Základní použití je při výrobě slitin, protože významně zlepšuje vlastnosti ocelí. V chemickém průmyslu je využíván jako katalyzátor a přísada do barevných pigmentů. V poslední době je přidáván do průmyslových hnojiv (Bencko et al., 1995). Běžně je používán pro výrobu žhavicích vláken do žárovek, jako složka nerezové oceli nebo v „superslitinách“ na výrobu proudových a raketových pohonů. Chemikálie, obsahující molybden, jsou využívány do laků, barviv a na výrobu ohnivzdorných materiálů (Lepora, 2007).

Molybden je získáván jako primární, nebo jako vedlejší produkt při výrobě mědi. V obou případech se MoS₂, který bývá znečištěn, upravuje flotací, a potom je pražením převáděn na MoO₃. Oxid molybdenový je upotřeben buď přímo jako takový, nebo po aluminotermickém zpracování na feromolybden na výrobu korozivzdorných ocelí a nožů z rychlořezné oceli. K tomuto účelu je spotřebovááno až 85 % molybdenu (Greenwood a Earnshaw, 1993).

4.10 Kadmium

Tab. 11 Kadmium a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
II.B	112,4	48	765 °C	320 °C

Kadmium bylo objeveno v r. 1817 F. Stromeyerem, který si všiml, že jeden vzorek „kadmie“ (dnes smithsonit) má žlutou barvu místy bílou. Toto zbarvení se objevilo díky novému prvku, který byl pojmenován podle zinkové rudy, v níž byl objeven (z řeckého *kadmeia* = kadmiová zemina, původní název smithsonitu) (Greenwood a Earnshaw, 1993). Základní charakteristiky kadmia jsou uvedeny v tabulce 11. Obsah kadmia v zemské kůře se pohybuje okolo 0,08 mg.kg⁻¹ (Rudnik, 2003). Kadmium je součástí mnoha anorganických a organických sloučenin, především jako dvojmocný kation (Bencko et al., 1995). V přírodě je obsažen v sulfidových a karbonátových rudách např. v greenockitu (CdS) (Greenwood a Earnshaw, 1993). Kadmium je využíváno v automobilovém průmyslu při výrobě plechů a brzd, a to díky jeho antikorozním vlastnostem. Dále se přidává do slitin na bázi mědi, protože zlepšuje mechanochemické vlastnosti jiných kovů (Bencko et al., 1995 a Cobb, 2007). Kadmium je dále používáno k výrobě ochranných povlaků, což je spojeno se znečišťováním životního prostředí. V malém množství je přidáváno do slitin a baterií a některé jeho sloučeniny jsou používány jako stabilizátory, chránící PVC před UV a tepelným zářením (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Kadmium je čím dál více používáno v průmyslu, a tak stoupá znečištění životního prostředí tímto prvkem. Na kontaminaci se nejvíce podílejí slévárny kovů, průmysl barviv a plastických hmot a výroba akumulátorů (Bencko et al., 1995). Výzkumy bylo prokázáno, že v USA je 60 % roční produkce kadmia spotřebováno k ochraně dalších kovů, dále 19 % jako stabilizátoru v plastických hmotách, 11 % na výrobu barevných pigmentů, 3 % do akumulátorů a 7 % pro další účely – výrobu pájek, slitin atd. (Fowler et al., 2011).

4.11 Wolfram

Tab. 12 Wolfram a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A_r	Z	Bod varu	Bod tání
VI.B	189,3	74	5660 °C	3410 °C

V roce 1781 byl izolován C. W. Scheelem a také T. Bergmannem další nový oxid, tentokrát z minerálu, který se tehdy nazýval „tungsten“, známého nyní pod názvem scheelit (CaWO_4). Později Španělé, bratři J. J. a F. d'Elhuyarové, prokázali, že tentýž oxid je podstatou minerálu wolframitu. Redukcí oxidu dřevěným uhlím za vysoké teploty byl získán prvek kovové povahy. Byl pojmenován „wolfram“ a z tohoto názvu byla posléze odvozena značka tohoto prvku (Greenwood a Earnshaw, 1993). Wolfram se v zemské kůře objevuje v řádu hodnot 1 mg.kg^{-1} (Rudnik, 2003). Základní charakteristiky wolframu jsou uvedeny v tabulce 12.

Je nalézán v oxidačních stupních: W^{2+} , W^{3+} , W^{4+} , W^{5+} , W^{6+} . Za normálních teplot na vzduchu neoxiduje a je rovněž vysoce kyselinovzdorný. V přírodě se wolfram vyskytuje nejčastěji ve formě minerálů wolframitu a scheelitu. Největší přirozená ložiska wolframu jsou v Mexiku, Číně a na Aljašce. Celosvětově je produkováno přibližně 50 000 t kovového wolframu ročně.

Vynikající vlastnosti wolframu jsou v poslední době využívány v řadě technických a biologických oborů počínaje elektrotechnikou až po kosmonautiku. V poslední době je výrazně rozšířeno jeho použití v kosmickém průmyslu, a to jako materiálu pro výrobu raketových trysek a ochranných družicových štítů (Bencko et al., 1995).

Při výrobě wolframu se vychází z „kyseliny wolframové“. Kyselina wolframová je převáděna na oxid wolframový a ten je redukován na wolfram. Wolfram je uplatňován při výrobě obráběných nožů a při výrobě žáruvzdorných slitin. Nejdůležitější upotřebení je nacházeno při výrobě žhavicích vláken žárovek (Greenwood a Earnshaw, 1993).

4.12 Rtuť

Tab. 13 Rtuť a její charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A _r	Z	Bod varu	Bod tání
II.B	200,6	80	356,7 °C	-38,9 °C

Při pokojové teplotě je rtuť ve formě stříbřité kapaliny s kovovým leskem a její oxidační stavy mohou nabývat 0, +I, +II, je velmi těžká. Se rtutí byli obeznámeni již Féničani, Římané, Řekové a Kartáginci ve starověku. Rtuť se může objevit v životním prostředí ve velmi různých fyzikálních a chemických formách. Jednou z nejvíce toxických sloučenin je methylртуť. V minulých letech byly zaznamenány hromadné otravy u lidí, kteří konzumovali kontaminované rybí maso nebo potraviny z mořeného obilí (Bencko a kol, 1995). Základní charakteristiky rtuti jsou uvedeny v tabulce 13.

Obsah rtuti v zemské kůře je v rozmezí v rámci desetin mg.kg⁻¹ (0,03) (Rudnik, 2003). Jeho jedinou, ale velice významnou rudou je cinabarit (HgS), který se vyskytuje podél pásem dávné vulkanické aktivity. V této rudě je obsaženo až 70 % rtuti (Greenwood a Earnshaw, 1993). Do dolů na cinabarit v Hispánii byli posíláni otroci a trestanci za smrtí (Linhart, 2014). Greenwood a Earnshaw (1993) ve svých publikacích uvádějí, že největší a nejznámější naleziště cinabaritu se nacházejí ve Španělsku (Almadén) a je v nich obsaženo až 7 % celkové rtuti. Bencko a kol. (1995) ve své publikaci víceméně potvrzuje toto tvrzení informací, že polovina z celkové zásoby rtuti (200 000 tun) se nachází ve Španělsku. Ve Středozeří byla rtuť používána pro extrakci kovů amalgamací již 500 let př. n. l. Ruda Cinabarit (HgS) byla ve středověku používána jako pigment zvaný rumělka, z tohoto pigmentu byla také rtuť získávána. Rtuť byla přes tisíc let alchymisty považována za klíč k přeměně obyčejných kovů na zlato. Amalgámy se jinak využívaly například ke zlacení a i k přípravě napodobenin zlata a stříbra. S přihlédnutím k její mobilitě byla rtuť pojmenována po Merkurovi (poslovi bohů v římské mytologii) a značka Hg je odvozena z latinského názvu *hydrargyrum* (= kapalné stříbro) (Greenwood a Earnshaw, 1993). V přírodě se může mimo cinabaritu mimo jiné objevit i jodid, sulfid i oxid rtuti, ale je to vzácnější. Rtuť se do životního prostředí dostává prostřednictvím výroby sloučenin rtuti i elementární rtuti a při jejich zpracování. Dále se rtuť do životního prostředí dostává při spalování fosilních paliv, různými odpady a průmyslovými i zemědělskými postupy. Z odhadů vyplývá, že se takto dostane do životního prostředí až 10 000 tun za rok.

Prostřednictvím vypařování rtuti z povrchu země a oceánů je každoročně uvolňováno do životního prostředí 30 000 tun rtuti, tento jev je způsoben hlavně párami kovové rtuti a těkavými organickými sloučeninami rtuti (Bencko et al., 1995). Velké množství rtuti je používáno v elektronickém průmyslu a elektrotechnickém průmyslu (např. v pouličních lampách a usměrňovačích střídavého proudu, na výrobu elektrod apod.), dále je používána na extrakci drahých kovů, ale i na výrobu chloru a hydroxidu sodného. Malá množství rtuti jsou využívána v laboratořích. V minulých letech byla hojně využita na výrobu tlakoměrů, teploměrů a jiných přístrojů. Další a velmi významný způsob jejího využití je jako dezinfekční a fungicidní prostředek (Greenwood a Earnshaw, 1993). V zubním lékařství je asi 3 % rtuti využíváno na výrobu amalgámových plomb, dále asi 20 % je spotřebováno v papírenském průmyslu, ve farmaceutickém průmyslu, pro vojenské účely apod. (Bencko et al., 1995). Rtuť je hojně uplatňována při výrobě pesticidů a dokonce až do začátku 20. století byly rtuťové přípravky využívány v léčbě různých nemocí (Linhart, 2014).

Rtuť je schopna vyvářet velké množství sloučenin. Od oxidů, sulfidů a chloridů až po organokovové sloučeniny. Za nejtoxičtější sloučeniny rtuti jsou považovány právě organokovové sloučeniny, a to hlavně alkyl sloučeniny, z nich nejvíce methyl, ethyl sloučeniny, které jsou schopny se velmi významně bioakumulovat v tělech organismů (Greenwood a Earnshaw, 1993). V dnešní době jsou velká množství rtuti využívána při těžbě zlata v zemích Afriky a jihovýchodní Asie. Právě tato těžba v dnešní době zaujímá hlavní a nejvýznamnější zdroj zamoření ekosystému rtutí a má destruktivní účinky na zdraví místních obyvatel (Linhart, 2014).

4.13 Olovo

Tab. 14 Olovo a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)

Skupina v PT	A_r	Z	Bod varu	Bod tání
IV.A	207,19	80	1749 °C	327,5 °C

Olovo je popisováno jako bílý, měkký kov. Objevuje se většinou ve dvojmocné formě. Tetramethylolovo a tetraethylolovo se označují jako nejvýznamnější sloučeniny olova kvůli jejich širokému použití. Jsou to bezbarvé látky, kapalného skupenství (Bencko et al., 1995).

Základní charakteristiky olova jsou uvedeny v tabulce 14. Je to typický antropogenní prvek, znečišťující životní prostředí (Cibulka et al., 1991). Obsah olova v zemské kůře se pohybuje okolo $11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Rudnik, 2003).

Olovo je začleněné do nejrozšířenějších těžkých prvků (13 ppm), ve výskytu se mu blíží Thalium a Uran. Významné rozšíření je vysvětlováno izotopy olova, které jsou velmi stabilní. Za nejdůležitější olovenou rudu je považován Galenit (PbS). Dále jsou mezi důležité rudy začleňovány anglesit PbSO_4 , cerusit PbCO_3 , pyromorfit $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ a mimetesit $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$. Tyto minerály se vyznačují oxidačním číslem II. Olovené rudy jsou velmi rozšířené a komerční ložiska se nalézají ve více než 50 zemích (Greenwood a Earnshaw, 1993). Olovo se vyznačuje svými výraznými chalkofilní vlastnosti, a tak se v přírodních podmínkách objevuje hlavně v galenitu - PbS . Díky podobnému iontovému poloměru jako má křemík a draslík, je olovo nalézáno v krystalových mřížkách nerostů např. v živci a slídě (Richter, 2004). Olovo se objevuje v půdě, vodě i atmosféře. Nejvíce je těženo Ruskem, Austrálií, Kanadou, Mexikem a Chile, Jugoslávií a Bulharskem. V těchto zemích je tvořeno produkcí olova asi 70 % celosvětové produkce (Cibulka et al., 1991). Olovo je nejvíce používáno na výrobu baterií, v minulosti na výrobu antidetonačních přísad do benzínu, dále je využíváno při výrobě kabelů, různých barviv, slitin, broků apod. Spotřeba olova ve světě byla v roce 1975 odhadnuta na 4,1 miliónů tun. Automobilovým průmyslem je spotřebováno asi 50 % spotřeby olova, dále 7 % na výrobu baterií a alkylsloučenin olova (Bencko et al., 1995).

5. RIZIKOVÉ PRVKY V PŮDÁCH

Kontaminaci půdy rizikovými prvky jsou výrazně ovlivňovány produkční a ekologické funkce půdy (Alloway, 2013). Těžkými kovy nejen, že je významně ovlivněna půdní funkce a její úrodnost, ale jsou i velmi negativně ovlivňovány půdní mikroorganismy, u kterých prvky způsobují ztrátu jejich přirozené funkce. Zvláště citlivé jsou vůči těžkým a jiným kovům bakterie rodu *Rhizobium* (Giller et al., 2009).

Zdroji kontaminace mohou být přirozené procesy, ale spíše se jedná o antropogenní aktivitu. Rizikové prvky, jejichž zdrojem je antropogenní aktivita, jsou zařazovány mezi nejčastější a nejdéle působící kontaminanty životního prostředí. V půdě mohou přetrvávat až tisíce let a je velmi obtížné až nemožné eliminovat jejich účinky na rostliny a půdní úrodnost (Alloway, 2013). Limity obsahu rizikových prvků v půdách jsou uvedeny v našich legislativních předpisech (Vyhláška 153/2016 Sb. – viz Příloha 5 a Vyhláška 437/2016 Sb.) a stanovují největší přípustné úrovně znečištění.

Půdy, vystavené vysokému obsahu rizikových prvků, tyto limity převyšují a rizikové prvky v nich obsažené mohou mít negativní vliv na fyzikální a chemické procesy půdy. Po přijetí lidským organismem mohou tyto prvky vykazovat negativní vliv na zdraví člověka. V České republice je několik oblastí s enormní kontaminací půdy rizikovými prvky. Mezi tyto oblasti je zařazována Kutná hora, ve které je evidováno 64 hald a jedná se hlavně o prvky As, Cd, Pb, Zn (Malec, 2001). Dále patří mezi kontaminovanou oblast Příbramsko, u kterého se jedná o výraznou kontaminaci olovem ze závodu Kovohutě Příbram (Mutinský a Vostal, 1995).

5.1 Zdroje kontaminace v půdách

Těžké kovy jsou obsaženy v půdách přirozeně v důsledku zvětrávání minerálů v koncentracích, považovaných za stopové. Díky zrychlení přirozeného geochemického cyklu člověkem může docházet k akumulaci jednoho nebo více rizikových prvků a v důsledku toho může být ohroženo lidské zdraví a zdraví zvířat a rostlin. Tyto prvky se stávají kontaminanty z toho důvodu, že lidskou činností se jich dostává do půdy takové množství,

kteřé půda nemá šanci dostatečně zpracovat. Těžké kovy v půdě z antropogenních zdrojů jsou často více mobilní, a proto více biologicky dostupné než pedogenní nebo litogenní. V kontaminovaných lokalitách mohou pevné látky nesoucí kov pocházet z různé škály antropogenních zdrojů. Zdroje kontaminace jsou nejčastěji:

- odpady s vysokým obsahem kovů;
- olovnatý benzín a olovnaté nátěrové hmoty;
- půdní aplikace hnojiv (živočišná hnojiva);
- splaškové kaly (biosolids);
- kompost;
- pesticidy

Fosfátová hnojiva mohou obsahovat až kolem 40 mg.kg^{-1} Cd, čímž se může koncentrace prvku v půdě výrazně zvyšovat (Adriano, 2001). Nejvyšší množství rtuti bylo nalezeno na půdách, na které byly aplikovány fosforečná hnojiva nebo hnojiva s uhličitanu. Dále také rtuť kontaminuje čistírenské kaly (Cibulka et al., 1991). Aplikace kompostů a hnoje často může vést ke kumulaci těžkých kovů jako třeba As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Hg, Se, Mo, Zn, Tl, Sb. Ačkoliv většina živočišných hnojiv je považována za velmi cenná a hojně se využívá např. v odvětví drůbeže a prasat. Pokud jsou používány do diety např. Cu a Zn jako růstové promotory, může dojít ke kontaminaci hnoje As, Cu a Zn a posléze i ke kontaminaci půdy. Splaškové kaly jsou pevné organické látky, vyrobené čištěním odpadních vod. Tyto látky mají v současné době velký potenciál, avšak jejich součástí jsou často také těžké kovy. Nejčastější jsou v nich obsažené Pb, Ni, Cd, Cr, Cu a Zn. Kovy, předané půdě prostřednictvím biosolidů, mohou být vyplaveny dolů přes půdní profil a mohou kontaminovat podzemní vody (Wuana a Okieimen, 2011). Aplikace komunální a průmyslové odpadní vody je běžnou praxí v mnoha zemích světa. Přestože koncentrace kovů v odpadních vodách je poměrně nízká, v dlouhodobém horizontu může dojít k jejich kumulaci.

V nedávné minulosti byly využívány pesticidy s podstatnou koncentrací kovů. Nedávno ve Velké Británii byly schváleny chemikálie, obsahující 10 % kovů, které se využívají jako fungicidy a insekticidy a v jejich složení jsou obsaženy Cu, Hg, Pb a Zn. Například fungicidní spreje obsahující měď: směs Bordeaux (síran mědnatý). Olovnatý

arzenát byl v minulosti používán v ovocných sadech proti hmyzu. V Austrálii byla používána na ochranu dřeva CCA (chrom, měď a arsen). Na rozdíl od hnojiv je použití těchto chemikálií omezeno na konkrétní cílová místa nebo plodiny.

Těžbou a zpracováním rud bylo zanecháno dědictví v podobě velké kontaminace půdy. Během těžby dochází k usazování větších a těžších částic (na dně flotační buňky), které jsou přímo vypouštěny do přírodních vod (mokřady). Existuje mnoho rekultivačních metod, ale jsou zdlouhavé a drahé a produktivita půdy se nemusí obnovit (Wuana a Okieimen, 2011).

Beneš (1994) rozděluje formy vstupů kovů do půd následovně

- a) přirozený primární vstup – prostřednictvím nerostů, hornin a ložisek
- b) přirozený druhotný vstup – tvořený různými přírodními pochody (prachové bouře, sopečná činnost, atmosferické srážky a spady)
- c) antropogenní – důsledek lidských činností, kdy zdrojem kovů jsou různé meliorační suroviny, pesticidy, popílek, kal a závlahové vody

5.2 Faktory ovlivňující mobilitu prvku v půdě

Příjem kovů rostlinou není lineárně závislý na jeho obsahu v půdě, ale spíše na jeho přístupnosti (Schwarz et al., 2001). Mezi hlavní charakteristiky půdy (mineralogické a chemické), které mohou významně ovlivňovat mobilitu a transport prvků jsou zařazovány:

- pH
- redox potenciál
- kationtová výměnná kapacita
- kvantita a kvalita organické hmoty, oxidů a jílových materiálů
- stupeň provzdušnění půdy
- činnost půdních mikroorganismů

(Alloway, 2013; Kabata-Pendias, 2004).

Pohyblivost těžkých kovů je ovlivněna zadržovacími a uvolňovacími reakcemi. Tyto reakce zahrnují srážení a rozpouštění, dále iontovou výměnu a adsorpčně – desorpční děje. Tyto zadržovací a uvolňovací reakce jsou též ovlivněny několika půdními charakteristikami, které velmi významně ovlivňují mobilitu prvku, a to půdní reakcí (pH), obsahem a kvalitou organické hmoty, minerálním složením půdy, činností půdních mikroorganismů, množstvím humusu, jílu a typu kontaminace (Makovníková et al., 2006).

Dostupnost prvků půdou je dále závislá na jejich koncentraci a chemické formě. Pokud se prvky v půdě vyskytují volné nebo v iontové formě, jsou pro půdy mnohem dostupnější (Tipping et al., 2003).

Podle Horburga a Brümmera (1993) klesá mobilita prvků v pořadí $Cd > Ni > Zn > Cu > Pb$ (nejnižší mobilitu má Pb). Mezi prvky s velmi nízkou mobilitou a postupným přenosem do rostlin se řadí Cu, As, Be, V, Cr a Hg. Nejnižší mobilitu a přenos mají prvky Cr a Hg. Vyskytují se zvýšeně v půdě pouze při velmi vysokém antropogenním znečištění (Němeček et al., 2002). K odhadu mobility těžkých kovů v životním prostředí je u půd a sedimentů důležité vyhodnocení jejich vyluhovatelnosti ve vzorku působením extrakčních činidel. Extrakčními pokusy je simulováno jejich vymývání z půd nebo sedimentů, ke kterému dochází v prostředí. Těmito pokusy jsou poskytovány informace o podílu prvků přístupného rostlinám pomocí kořenového systému. Zjišťování mocenství určitého prvku se provádí pomocí speciálních analýz. Speciálními analýzami jsou hojně využívány tyto extrakční pokusy (Koplík et al., 1997).

pH

Hodnota pH je zařazována mezi nejvýznamnější faktory regulace rozpustnosti a přístupnosti rizikových prvků rostlinami (Kabata-Pendias, 2010). Zvýšení pH a tím snížení dostupnosti některých prvků (Pb, Cd, Zn..) lze dosáhnout např. vápněním (Richter, 2004). U kadmia se vápněním snižovala mobilita a u arsenu můžeme mobilitu vápněním zvýšit (Kabata- Pendias, 2010).

Tímto parametrem je ovlivňována jak biodostupnost prvku, tak i sorpce, která může být v různých pH velmi různá. Hlavním charakteristikou sorpce je náboj půdních sorbentů v závislosti na půdní reakci. Při nízkých hodnotách je sorpce těžkých kovů nízká, a to kvůli

kompetici sorpčních míst protony (H⁺). Mechanismy ovlivňování sorpce jsou různé, v kyselé oblasti se jedná o protonovou kompetici, a v neutrální a slabě kyselé se jedná o změnu nábojů železa nebo manganu (Makovníková et al, 2006).

Konkrétně u kadmia byl zjištěn pokles mobility ze 75 na 15 % a u kobaltu z 50 na 5 % při klesajícím pH. Obsah kadmia se výrazně zvyšuje při poklesu pH < 6,5, koncentrace zinku se zvyšuje při < 5,3 a koncentrace olova se zvyšuje při < 4 (Hornburg a Brümmer, 1993).

Redox potenciál

Úloha redox potenciálu se projeví pouze u rizikových prvků, vyskytující se ve více oxidačních stupních (Fe, Mn, As, Cu, Hg, a Pb). Uvolnění těchto prvků do půdy může způsobit redukci oxidů železa a manganu. Prvky jsou většinou méně rozpustné, a proto méně přijímané rostlinou za vyššího oxidačního stupně. Vliv redox potenciálu a hodnoty pH na přístupnost prvků rostlinám je uveden v tabulce 15.

Tab. 15 Vliv redox potenciálu a hodnoty pH na přístupnost prvků rostlinám (Kabata-Pendias, 2010)

Půdní podmínky pH		Přístupnost	
		snadná	střední
Oxidační	< 3	Cd, Zn, Co, Cu, Ni	Mn, Hg, V
Oxidační	> 5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr, Te, V
Oxidační (+Fe)	> 5	žádný	Cd, Zn
redukční	> 5	Se, Mo, As	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
Redukční (+H ₂ S)	> 5	žádný	Mn, Sr

Koncentrace přístupných prvků je vždy většinou vyšší v lehkých a kyselých půdách než u alkalických a neutrálních půd. Prvky v alkalických a neutrálních půdách jsou pevněji vázány, a proto jsou pomaleji přijímány rostlinami. Naopak v kyselé a lehké půdě bývají zdrojem snadno dostupných kovů (Wenzel et al., 1999).

Kvalita a kvantita organické hmoty

Organická hmota zahrnuje hlavně látky humusové a nehumusové povahy. Látky humusové povahy jsou velmi stabilní a zahrnují huminové kyseliny, huminy a fulvokyseliny. Díky jejich velké variabilitě funkčních skupin (SH, OH) mohou tvořit komplexy s řadou kationtů (Kabata-Pendias, 2010).

Huminové kyseliny tvoří nerozpustné komplexy, a proto jsou kovy v nich vázané velmi málo pohyblivé v půdě. Fulvokyseliny a ostatní nízkomolekulární látky vytváří spíše rozpustné komplexy (Wenzel et al., 1999). Tyto látky jsou do jisté míry přijímány rostlinami, a to kořenovým systémem, tyto látky poskytují rostlinám organický uhlík, vodík a další makroprvky. Protože je jejich přijetí rostlinou omezené, používají se tyto látky i ve formě hnojiv (Kabata-Pendias, 2010). Nejen množstvím, ale i kvalitou (chemická struktura) organické hmoty je výrazně ovlivňována interakce s kovy. Významnou úlohu hraje Spearmanova korelace mezi mobilními a potenciálně mobilními frakcemi kovů a optickým kvocientem, který je závislý na struktuře huminových kyselin (HK) (Makovníková et al., 2006).

Minerální složení půdy

Přístupnost rizikových prvků je velmi závislá na vazbách těchto prvků na minerální částice. Například olovo je méně rozpustné, méně mobilní a méně dostupné, pokud je vázané na krystalických materiálech (galenit, pyromorfit), než když je navázané na materiály, ze kterých může být relativně lehce desorbované při snížení pH půdního roztoku. Vliv na sorpci kontaminantů mají též i typy interakcí s minerálním povrchem. Ionť může být vázán slabě pomocí elektrostatických sil, hydratační obal bývá zachován, chemické vazby nevznikají a kov může být relativně snadno desorbovaný. V jiných případech dochází k chemisorpci pomocí kovalentních vazeb, a tak jsou ionty velmi špatně desorbovatelné (Makovníková et al., 2006).

Adsorpce kationtů

Kationtová výměnná kapacita má vliv na příjem rizikových prvků přímo a množstvím a silou vazebných místa nepřímo, ovlivněním půdních vlastností (Adriano, 2001). Při adsorpci a kationtové výměně se stávají konkurenty kovů hlavně alkalické kovy, kovy alkalických zemin a jejich ionty Na, Ca, Mg, Fe^{II} a Mn^{II} spolu s amoniakem, který se nachází v půdě

ve vysokých koncentracích, hlavně při redukčních podmínkách. Tento proces je označován jako kationtová inhibice (kationtová výměnná reakce), která je uskutečňovaná mezi těžkými kovy a konkurečními ionty. Kationtová výměna je velmi důležitá, neboť se těžké kovy nikdy nenacházejí v půdě samy, ale vždy v kombinaci s dalšími prvky (Makovníková et al., 2006).

Činnost půdních mikroorganismů

Mikroorganismy je významně ovlivňován osud toxických prvků ve vodních a půdních ekosystémech. Podílejí se na změně rozpustnosti kovů, dostupnosti a na změně jejich mobility. Buňky mikroorganismů dokážou využívat široké spektrum mechanismů pro sorpci a akumulaci kovů. Mezi tyto mechanismy se zařazují aktivní transport, extracelulární tvorba komplexů, precipitace, oxidačně-redukční reakce, konverze sloučenin kovů na těkavé nebo méně toxické formy.

Mikroorganismy jsou schopné kumulovat širokou paletu prvků z vnějšího prostředí např. Pb, Ag, Pt, Pd, Au, Hg, Ga, Cd, Cu a Ni. Schopnost přijímat a kumulovat toxické kovy byla zjištěna u živých i mrtvých buněk, u produktů metabolismu buněk, u extracelulárních polysacharidů a u složek buněčných stěn (Makovníková, 2006). Prvky mohou často narušovat půdní mikroorganismy a následně může docházet ke zpomalení rozkladu organické hmoty (Kabata-Pendias 2004).

5.2.1 Vanad

- pH

Nejběžnější forma vanadu je vanadylový kationt (VO²⁺), který je většinou nalézán v kyselých půdách a je velmi mobilní v kyselých podmínkách. Oproti tomu aniontové formy

vanadičnany a vanadany (VO_3^- , VO_4^{2-}) jsou mnohem lépe pohyblivé v neutrálním až alkalickém prostředí (Kabata-Pendias, 2010).

- Kvalita a kvantita organické hmoty a minerální složení půdy

Vanad se snadno váže v půdě na oxidy manganu a železa, tato vázaná frakce je velmi málo mobilní (Agnieszka a Gworek, 2012).

I když není mnoho záznamů o znečištění půdy vanadem, tak přesto v důsledku industriálních procesů, může dojít ke znečištění půdy tímto prvkem (Kabata-Pendias, 2010).

Vanad je prvek, vyskytující se v půdě ve stopovém množství a většinou jsou splněny limity pro jeho obsah v půdě. V půdách se pohybuje od 5–10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Němeček et al., 2002).

5.2.2 Chrom

U chromu probíhá kompetice podobně jako u kadmia, že se zvyšujícím se množstvím Cu, Se, Mn a Ca se obsah zinku v půdách snižuje.

Pohyblivost chromu v půdě je ovlivněna půdní reakcí, stupněm rozkladu organické hmoty, obsahem jílových minerálů a redox potenciálem půdy. V půdě se pohybuje jeho obsah v rozmezí 5–120 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Chrom šestimocný a jeho sloučeniny jsou klasifikovány jako největší kontaminanty životního prostředí, a to hlavně atmosféry, ale i pedosféry a hydrosféry (Kafka a Punčochářová, 2002).

- pH

Chromany se velmi dobře pohybují v kyselém prostředí. Vápněním, přidávkem fosforu a organických látek, je možné významně snížit toxicitu chromanů v půdách (Richter, 2004). Vyloučitelnost chromového iontu se výrazně zvyšuje s rostoucím pH. Chromitý iont se zase pohybuje méně v kyselém prostředí, protože je více adsorbován na jílové materiály (Wuana a Okiemen, 2011).

- Kvalita a kvantita organické hmoty a minerální složení půdy

Mobilita chromu závisí na sorpčních charakteristikách půdy, obsahu jílu, obsahu oxidů železa a množství přítomné organické látky (Wuana a Okiemen, 2011). Chrom je prvek s nejnižší mobilitou a akumulací v rostlinách (Němeček et al., 2002). V půdě se objevuje většina chromu v málo pohyblivé formě kationtů Cr^{+3} které bývají vázané na oxidy železa a hliníku

a které s ohledem na stejnou velikost iontového poloměru chrom zastupuje. Šestimocný chrom je na rozdíl od trojmocného v prostředí velmi mobilní v půdních vodách. Příznivé je, že organické látky s redukčními účinky jsou schopné šestimocný chrom redukovat na trojmocný. Pro valnou většinu rostlin je šestimocný chrom velmi výrazně toxický a při vysokém obsahu chromu v půdě je velmi významně snížena půdní úrodnost. Některé rostliny jsou schopné zadržovat chrom ve svých kořenových systémech, a tak již nedochází ke kumulaci v nadzemních částech rostliny a ani posléze v potravních řetězcích (Kafka a Punčochářová, 2002).

5.2.3 Kobalt

- pH

Mobilita kobaltu se snižuje s rostoucím pH (McLaren et al., 1986). Koncentrace volného iontu kobaltu v půdách je nejvyšší při pH 5, s vyšším pH se koncentrace prvku snižuje, protože dochází k jeho adsorpci (Sanders, 1983).

- Kvantita a kvalita organické hmoty a minerální složení půdy

Mobilita kobaltu je silně závislá na druhu organické hmoty. Kobalt je schopen se velmi silně vázat na oxidy železa, manganu a na jílové materiály (Kabata-Pendias, 2010).

Kobalt se snadno váže na oxidované materiály, ale podstatná část je též vázána na organickou hmotu, převážně na huminové kyseliny a fulvokyseliny, odkud se ale při nižším pH desorbují (McLaren et al., 1986).

Organické cheláty kobaltu jsou známy jako velmi pohyblivé (Kabata-Pendias, 2010).

- Činnost půdních mikroorganismů

Některé bakterie jsou schopny mobilizovat $\text{Co}^{\text{III}+}$ a ten se potom může vyplavovat do spodních vod a do rostlin (Kabata-Pendias, 2010).

5.2.4 Nikl

- pH

Nikl je v půdě vysoce pohyblivý, zejména v kyselých půdách (Barceloux, 1999). Jeho mobilita je silně ovlivněna pH (Bradl, 2005). V kyselých půdách se nikl stává velmi

mobilním prvkem a často se dostává i do podzemních vod (Wuana a Okieimen, 2011). V oblastech s nízkým pH se nikl objevuje ve formě nikelnatých iontů, v této formě je velmi pohyblivý. Pokud se dostane do půdy s alkalickým pH, vysráží se ve formě hydroxidu nikelnatého, který je stabilní (Wuana a Okieimen, 2011).

- Redox potenciál

Pokud je nikl v oxidačním stavu II a v redukčním prostředí, je velmi stálý (Bradl, 2005). Při oxidačních a alkalických podmínkách se nikl objevuje ve formě Ni_3O_4 , který je ale rozpustný v kyselých roztocích.

- Kvalita a kvantita organické hmoty

Větší část sloučenin niklu se adsorbuje na sedimenty a částice půdy a v důsledku toho se stávají stabilními a nemobilními (Wuana a Okieimen, 2011).

- Vliv na činnost půdních mikroorganismů

Nikl je ve větších koncentracích schopen inhibovat růst mikroorganismů, ale je známo, že po čase jsou mikroorganismy schopné si vytvořit rezistenci (Wuana a Okieimen, 2011).

Nikl se v půdě objevuje v několika formách. Může se objevit volný nebo vázaný v komplexech na organické nebo anorganické ligandy (Bradl, 2005). Znečištění půd niklem může mít výrazný negativní dopad na související fytoocenózu. Většinou se jedná o místa, lokalizovaná v blízkosti rafinérií niklu, kde dochází velmi často k úplné devastaci přírodní vegetace (Kafka a Punčochářová, 2002). Výzkumy zatím nebylo prokázáno, že by docházelo k jeho kumulaci v rostlinách (Wuana a Okieimen, 2011).

5.2.5 Měď

- pH

Rozpustnost mědi se dramaticky zvyšuje při pH 5,5, což je blízko ideálnímu pH zemědělské půdy (6–6,5) (Wuana and Okieimen, 2011). Rozpustnost sloučenin mědi je nejnižší v rozmezí pH 7–8 (Makovníková et al., 2006).

- Kvalita a obsah organické hmoty

Obsahy mědi jsou závislé na půdním typu. Mnohem méně se nachází v lehkých, písčitéch půdách a více se nachází v půdách hlinitých. Měď se ve velké míře váže na organickou

hmotu, jen v malé míře ji nalezneme ve formě iontů (Kabata-Pendias, 2010 a Kabata-Pendias, 2004). Komplexy huminů s mědí jsou charakterizované velmi nízkou rozpustností. Bylo také zjištěno, že se měď váže v huminových kyselinách na taková místa, odkud se velmi těžko dostává (Makovníková et al., 2006).

Měď je prvek s extrémní toxicitou, ale extrémně nízkou mobilitou a akumulací v rostlinách. Nadměrné množství může být zootoxické, kritické hodnoty se pohybují okolo 10, 20, 30 mg.kg⁻¹. Bylo zjištěno, že tyto prvky představují minimální celkové obsahy stopových prvků nebo minimální obsahy mobilních specií, zajišťujících bezrizikovost (Němeček et al., 2002).

5.2.6 Zinek

- pH

Zinek je nejvíce mobilní v půdách kyselých a lehkých (Kabata-Pendias, 2010; Kabata-Pendias, 2004). Vápněním dosáhneme snížení jeho dostupnosti (Richter, 2004).

- Kvalita a kvantita organické hmoty a minerální složení půdy.

Zinek je velmi často poután na minerální a organickou složkou v půdě, a tak se většinou kumuluje v povrchové vrstvě. Jeho obsah ovlivňují jílové materiály, hydratované oxidy a hodnota pH, která nejvíce ovlivňuje rozpustnost (Kabata-Pendias, 2010). Zinek může být v půdě vázán na silikátové materiály v reziduálním množství a v podstatném zastoupení je vázán s krystalizovanými oxidy železa na organickou hmotu (Makovníková et al., 2006).

- Vliv na činnost půdních mikroorganismů

Zinek je schopen narušovat půdní procesy a velmi negativně ovlivňuje mikroorganismy a žížaly, čímž zpomaluje rozklad organické hmoty (Wuana a Okiemen, 2011).

Zinek může velmi negativně ovlivňovat fytoceózu v půdním prostředí, zvláště při vyšších koncentracích. Zinek je rozšířen ve všech abiotických složkách prostředí. Pro vodní organismy je zinek dokonce toxičtější než pro lidskou populaci, a to hlavně pro ryby a pro zooplankton. Vyšší toxický efekt vykazuje zinek ve vodě měkké než ve vodě tvrdé. Také fytoceóza je negativně ovlivněna vysokými koncentracemi zinečnatých solí.

U zinku probíhá podobně jako u kadmia kompetice, že se zvyšujícím se množstvím Cu, Se, Mn a Ca se obsah zinku snižuje (Kafka a Punčochářová, 2002).

5.2.7 Arsen

- pH

U arsenu (pěti mocného) byla zjištěna zvýšená mobilita v půdě a příjem rostlinou při vzrůstu pH z 5 na 8 (Masscheleyn et al., 1991). Pětimocný arsen se může adsorbovat na železo za kyselých, mírně redukujících podmínek, tyto koprecipitáty jsou v kyselých podmínkách nehybné, a proto se mobilita arsenu zvyšuje s rostoucím pH (Wuana a Okieimen, 2011). Různé formy arsenu se odlišují mobilitou a toxicitou. As^{III} je více mobilní, stabilní a více toxický než As^V a vyskytuje se v půdách zásaditých (Lombi et al., 1998). V porovnání s ostatními toxickými prvky např. s Cd a Zn je arsen velmi málo pohyblivý. Pokud se aplikuje fosfor např. hnojením, je zvýšena pohyblivost Arsenu, tím, že fosforem je arsen vytěšňován z adsorbčních míst. Mimo jiné mezi As a P platí antagonistický vztah k jejich příjmu rostlinou (Brouwere, 2004).

- Redox potenciál

Olovo je více mobilní v oxidačním prostředí než v redukčním (Masscheleyn et al., 1991).

- Kvalita a kvantita organické hmoty minerální složení půdy

Mnoho sloučenin arsenu se silně adsorbuje na půdách, a proto jsou přepravovány pouze na krátké vzdálenosti v podzemních povrchových vodách (Wuana a Okieimen, 2011).

Pohyblivost a dostupnost As je dána hlavně pH, redox potenciálem, půdním druhem, obsahem organické hmoty a interakcí s ostatními prvky např. fosforem (Kabata-Pendias, 2010).

Význačná je ekotoxicita arsenu. Ve vysokých koncentracích je velmi toxický pro rostliny. Na polích, která jsou ošetřovaná pesticidy s arsenem, se arsen zkoncentruje do půdy a způsobuje snížení úrodnosti různých rostlin (např. ječmen nebo vojtěška). Na arsen jsou též citlivější stromy (Kafka a Punčochářová, 2002).

5.2.8 Brom

- pH

Prostřednictvím studie bylo zjištěno, že rozpouštění bromu je nejnižší při pH 4–5,5 (Yuita et al., 1991).

Z toho lze usuzovat, že brom je nejstabilnější při pH 4–5,5 a lépe se pohybuje v prostředí alkalickém.

- Kvalita a kvantita organické hmoty

Organický uhlík a půdní organická hmota jsou schopny velice snadno vázat brom, a proto se brom nejvíce nachází v povrchové vrstvě půdy. U bromu byla zjištěna pozitivní korelace s výměnným kalciumem, a to zejména v hlinitých půdách (Kabata-Pendias, 2004).

5.2.9 Molybden

- pH

Molybden se pohybuje lépe v zásaditém prostředí. Vyskytuje se v půdě jako komplexní aniont MoO_4^{2-} . Přístupnost MoO_4^{2-} pro rostliny je zvyšována: vyšší koncentrací OH^- a iontů fosforečnanů, použitím uhličitanových a žíravých forem vápenatých hnojiv a v neposlední řadě hnojením fosforečnými hnojivy s vodorozpustnou formou fosforu. Jeho chování v půdě je oproti ostatním mikroelementům odlišné. Jeho obsah v půdě je nízký, v průměru dosahuje hodnot 3 mg.kg^{-1} (Richter, 2004).

5.2.10 Kadmium

- pH

Jak již bylo uvedeno, množství adsorbovaného kadmia se zvyšuje téměř lineárně s klesajícím pH a tento proces je ireverzibilní. Tento princip se obecně aplikuje pro většinu kationtů (Hornburg a Brümmer, 1993; Adriano, 2001). V půdách s vyšším pH se kadmium vysráží ve formě hydroxidů, fosfátů nebo uhličitanů nebo dochází ke tvorbě organických komplexů (Kabata-Pendias, 2004).

- Redox potenciál

Koncentrace kadmia roste se snižujícím se pH a zvyšující se hodnotou redox potenciálu (McBride, 1989).

- Kvalita a kvantita organické hmoty

Kadmium je vázáno na huminové kyseliny (HK) a huminy ve vyměnitelné formě, a tak může být lehce přístupné, přednostně se váže na alifatické struktury v HK (Makovníková et al., 2006).

- Vliv na činnost půdních mikroorganismů

Prvky jako Cu, Se, Mn a Ca mají v půdě s kadmíem antagonistický vztah, a proto se s jejich zvyšujícím se množstvím snižuje obsah kadmia (Alloway, 2013). Obsah kadmia v půdě může mít též vliv na půdní mikroorganismy. Kadmium je významným inhibitorem mikroflóry a jeho vysoké dávky mohou půdní mikroflóru přímo poškozovat. Výsledkem potom může být negativní vliv na růst rostlin např. omezení fixace vzdušného dusíku (Richter, 2004).

Kadmium se přirozeně objevuje v půdě jako stopový prvek, ale při kontaminaci se jeho obsah může zvýšit až tisíckrát. Soli kadmia se vymývají z půdy do vodního prostředí, kde působí velmi toxicky vůči vodní biotě. Některé rostliny jsou schopné kadmium významně kumulovat (hyperakumulátory kadmia) a mohou tento kov oproti půdě ve svých pletivech mnohonásobně zakoncentrovat. Jako typický příklad hyperakumulátoru je uváděn tabák (Kafka a Punčochářová, 2002).

5.2.11 Wolfram

- pH

Prostřednictvím studie bylo zjištěno, že se wolfram pohybuje lépe v neutrálních až alkalických podmínkách než v podmínkách kyselých (Bednar et al., 2007 a Kabata-Pendias, 2010).

- Kvantita a kvalita organické hmoty a minerální složení půdy

Asi 15 % z celkového obsahu wolframu je vázáno na oxidy železa a 5 % na huminové kyseliny a fulvokyseliny. Větší obsahy wolframu byly nalezeny v písčitých půdách (Kabata-Pendias, 2010).

5.2.12 Rtut'

- pH

Rtut' se lépe pohybuje v kyselém prostředí (Richter, 2004). Sorpce půdy je závislá na pH a zvyšuje se při zvyšujícím se pH. Kyselými podmínkami ($\text{pH} < 4$) je zvýhodňována tvorba methylrtuti a při vyšším pH je snižováno srážení sulfidu rtuťanového (Wuana a Okiemen, 2011). Tudíž rtuť je více mobilní v prostředí kyselém a méně v prostředí zásaditém, protože tam je sorbována.

- Redox potenciál

Mobilita rtuti v půdě je závislá na redoxním potenciálu, konkrétně je více pohyblivá v redukčním prostředí a v prostředí s nižším pH (Richter, 2004).

- Kvalita a kvantita organické hmoty a minerální složení půdy

V humózních půdách je rtuť vázána do velmi stabilních komplexů s organickými látkami (Kafka a Punčochářová, 2002). Rtut' vytváří i silné komplexy s řadou anorganických i organických látek. Sorpce půd, sedimentů, humusovým materiálem je důležitým mechanismem pro odstranění rtuti z půdy (Wuana a Okiemen, 2011).

- Činnost půdních mikroorganismů

Za anaerobních podmínek jsou převáděny jak organické tak anorganické formy rtuti na alkylované formy mikrobiální aktivitou. Tato činnost je zajišťována například redukujícími sírnými bakteriemi. Rovněž může vznikat elementární rtuť za anaerobních podmínek dimethylací methylrtuti (Wuana a Okiemen, 2011).

Rtuť je velmi málo dostupná pro rostliny. Vyšší obsah rtuti byl nalezen u některých obilnin (Kafka a Punčochářová, 2002).

5.2.13 Olovo

Olovo je velmi málo mobilní v půdním prostředí (Makovníková et al., 2006).

- pH

V případě olova a kadmia (Mn, Zn, Co) se při totožné koncentraci jejich obsah se zvyšujícím se pH snižuje (Wenzel et al., 1999).

- Redox potenciál

Při pokusech s olovem bylo zjištěno, že se jeho koncentrace se zvyšujícím se redox potenciálem snižuje (McBride, 1989).

- Kvantita a kvalita organické hmoty

Olovo je afinitní ke tvorbě komplexů hlavně s nerozpustnými huminovými látkami, což vede k postupné imobilizaci prvku. Prvek je fixován v humusových vrstvách a je proto velmi málo mobilní. Jeho rozpustnost je možné snižovat vápněním (Kabata-Pendias, 2010).

5.3 Fytoremediace

Rostliny potřebují k růstu a dokončení životního cyklu nejen makronutrienty (N, P, K, S, Ca a Mg), ale také esenciální mikronutrienty, jako jsou např. Fe, Zn, Mn, Ni, Cu a Mo. Fytoremediace je využití zelených rostlin a s nimi asociovaných mikroorganismů, půdních doplňků a agronomických technik pro odstranění či transformaci kontaminantů z životního prostředí. Rostliny si proto vyvinuly specifický mechanismus příjmu, translokace a ukládání těchto látek. Mechanismus fytoremediace je založen na odstranění kovů z půdy, jejich transportem do kořenů, stonků a listů. Rostliny jsou posléze sklizeny a odstraněny a plocha je opět osázena rostlinami. Po sklizni hyperakumulátorových rostlin se sníží koncentrace kovů na přijatelnou hladinu. Při fytoremediacích se mohou uplatňovat 4 různé procesy

- extrakce kontaminantů z půdy a vody (hlavně těžkých kovů a radionuklidů);
- degradace organických sloučenin;
- volatilizace organických sloučenin (ale také Hg, Se a As);
- stimulace mikrobiálního metabolismu v rhizosféře (Soudek et al., 2008).

Některé druhy rostlin jsou schopné ve značné míře kumulovat kovy ze zeminy, či je kumulovat ve svých pletivech a po vazbě na různé typy sloučenin (metalothioneiny a fytochelatiny), dokáží účinně snižovat jejich toxicitu. Metalothionein je bílkovina indukovaná stresovými faktory, jako jsou právě těžké kovy. Fytochelatiny naopak rostliny produkují pro detoxifikaci těžkých kovů ve formě komplexů (Fišer et al., 2014). Typickým hyperakumulátorem kadmia a zinku je *Thlaspi caerulescens* (Penízek modravý) (Jirků et al.,

2012). Významným hyperakumulátorem kadmia je tabák, a proto je nalézáno tolik kadmia v cigaretovém kouři (Kafka a Punčochářová, 2002). Rozdělují se několik fytořediačních technik: Fytodegradace, Fytotřansformace, Rhizodegradace, Fytostabilizace, Fytokumulace, Rhizofiltrace, Fytovolatilizace (Soudek et al., 2008 a Wuana a Okieimen, 2011).

Fytořediace je velice efektivní, produkce biomasy je schopna dosáhnout až 100 t.ha⁻¹ plochy za rok. Při růstu rostlin nedochází k poškozování životního prostředí, neboť nejsou potřeba těžké stroje ani převoz zeminy. Používání fytořediace je též akceptováno veřejností (Jirků et al., 2012). Příklad fytořediačních technik je uveden v tabulce 16.

Tab. 16 Typické rostliny používané při fytořediačních aplikacích (Soudek et al., 2008)

Aplikace	Médium	Kontaminanty	Typické rostliny
Fytostabilizace	půda	kovy (Pb, Cd, Zn, As, Cu, Cr, Se,U); hydrofobní organické sloučeniny, které nejsou degradovatelné	freatofytické stromy pro hydraulickou kontrolu; trávy s vláknitými kořeny pro kontrolu eroze
Fytoextrakce	půda, sedimenty, nevyužitý průmyslový areál	kovy (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu)	hořčice sareptská (<i>Brassica juncea</i>); slunečnice (<i>Helianthus</i> spp.); <i>Thlaspi carulescens</i>
Rhizofiltrace	podzemní voda, odpadní voda přes umělé mokřady	kovy (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu); radionuklidy, hydrofobní organické sloučeniny	vodní rostliny: mokřadní (Orobinec, Růžkatec, <i>Potamogeton nodosus</i> , Maranta třtinová); vodní (řasy, parořnatka, stolístek vodní, <i>Hydrilla</i> spp.)
Fytovolatilizace	půdy a sedimenty	Se, As, Hg, těkavé organické sloučeniny	<i>Brassica juncea</i> ; mokřadní rostliny; freatofytické stromy pro zachycení podzemních vod

6. TOXIKOLOGIE VYBRANÝCH PRVKŮ

Již po celá staletí je známo toxické působení některých kovů na člověka a ostatní biotické systémy. Některé sloučeniny olova, antimonu a mědi jsou označovány jako prudké jedy už v Ebersově papyru (cca 1500 let př. n. l.), což je jeden z nejstarších lékařských záznamů. Lze proto předpokládat, že kovy jsou nejdéle známé toxické látky. Toxické účinky kovů se projevují různými zažívacími potížemi, dermatitidami, nepříznivými změnami v krevním obraze, poškozením důležitých orgánů (mozku, jater, ledvin) a v neposlední řadě rakovinovými procesy (Kafka a Punčochářová, 2002).

Některé těžké kovy jsou esenciální a jsou potřebné k řadě biochemických a fyziologických funkcí u rostlin a zvířat. Jsou důležitými složkami klíčových enzymů a hrají důležitou roli v různých reakcích především v oxidačně-redukčních. Bylo zjištěno, že těžké kovy ovlivňují buněčné organely a další komponenty, jako je buněčná membrána, mitochondrie, lysosomy, endoplazmatické retikulum, jádra a některé enzymy, které se podílejí na metabolismu, detoxikaci. Bylo zjištěno, že kovové ionty interagují s buněčnými složkami, jako je DNA a s jadernými proteiny, což se projevuje poškozením DNA a konformačními změnami, které mohou vést ke změně buněčného cyklu, karcinogenezi nebo apoptóze. Několik studií prokázalo, že hlavní roli v karcinogenitě a toxicitě kovů hraje produkce reaktivních forem kyslíku a oxidační stres (Tchounwou et al., 2014).

Určujícím faktorem pro metabolické chování je biologický poločas. Protože ionty kovů působí škodlivě uvnitř buněk, jejich toxické působení je dáno dávkou kovu, která do nich proniká. Negativně ovlivňovány jsou konkrétně specifické enzymatické reakce a poškozena jsou cílová místa, a to hlavně buněčné membrány a organely. Toxický efekt kovu je obvykle výsledkem interakce mezi volným ionem a cílovým místem (Kafka a Punčochářová, 2002). Toxicita a karcinogenita, vyvolaná rizikovými prvky, zahrnuje mnoho aspektů, z nichž některé nejsou jasně objasněny nebo pochopeny. Je však známo, že každý kov má jedinečné prvky a jedinečné fyzikálně – chemické vlastnosti, které zapříčiňují jeho specifické toxikologické mechanismy působení (Tchounwou et al., 2014).

Toxicita na buněčné úrovni je dána i dalšími faktory např. chemickou formou iontu, oxidačním stavem kovu nebo jeho ligandovou vazbou. Kovy jsou schopny vytvářet elektrofilní kationty a většina z nich má velkou afinitu k síře, a proto dochází k ataku SH

skupin v enzymech, čímž dochází k potlačení nebo zkrácení enzymatických funkcí. Kationty těžkých kovů rovněž velice ochotně navazují i karboxylovou skupinu COOH a NH₂, tyto skupiny jsou charakteristické pro látky, mající souvislost s genetickou informací. Jejich významná schopnost kumulace kovů v různých tkáních je velmi nebezpečná. Dlouhá retence nastává při kumulaci kovů v kostech, tato kumulace nastává zvláště u olova nebo kadmia.

Velký rozdíl v toxicitě je též mezi organickými a anorganickými sloučeninami kovů. Organokovové sloučeniny se zařazují mezi nejtoxičtější látky, jsou afinitní k tukům a procházejí proto velmi snadno přes buněčné membrány. Akutní otravy jsou ve většině případů otravy profesní. Jde zejména o poškození plic (plicní fibrózy, různé dermatitidy - chrom, nikl) nebo poruchy zažívacího ústrojí (téměř všechny těžké kovy). Chronické otravy znamenají většinou těžké poškození organismu. Jedním z nejzávažnějších účinků je účinek karcinogenní. Kovy jsou většinou karcinogenní ve formě svých iontů. V řadě případů kationty kovu nejsou zdrojem karcinogenního procesu, ale působí jako promotory nebo kokarcinogeny (Kafka a Punčochářová, 2002). Dostupnost, distribuce a působení různých prvků je naznačeno v tabulce 17.

Tab. 17 Dostupnost, distribuce a působení prvků (Kabata-Pendias, 2004)

Snadná dostupnost a kumulace z vodního prostředí	Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Sr;
Snadná dostupnost a kumulace z půdy	Cd, Zn, B, Ni, Sn, Cs, Rb.
Snadné vstřebávání alimentární cestou	Cd, Hg, Zn, I, B
Snadný vstup placentou	Cd, Hg, Pb, Zn, I
Snadný vstup hematoencefalitickou bariérou	Hg, B, Al, Pb
Způsobující poškození membrán, enzymů a dalších proteinových komponentů	Hg, Pb, Cd, Zn, Ni, Se
Způsobující poškození řetězců nukleových kyselin	Cd, Cu, Zn, Hg, Ni

6.1 Toxikologie vanadu

Sloučeniny vanadu se mohou absorbovat po inhalaci, páry jsou oproti prachu více toxické (Pelclová, 2002). Expozice oxidem vanadičným i vanadičnany se může projevovat záněty plic a dokonce i smrtí (Picka a Matoušek, 1996). Vanad není označován za příliš toxický, ale pouze v případě, že je přijímán orálně. U lidí je toxicita vanadu spojena hlavně s průmyslovými procesy, zatímco u zvířat vykazuje pouze účinky přírodní vanadové toxicity kontaminovaný fosfát ve stravě. Absorpce vanadu může být respirační, perkutánní nebo gastrointestinální. Vanad, který je absorbován, se vylučuje hlavně močí, ale objevuje se také ve stolici. Obecně se uvádí, že toxicita vanadu se zvyšuje s rostoucí valencí, přičemž pětimocný vanad je nejtoxičtější (Kubena a Phillips, 1986).

Většina toxických účinků sloučenin vanadu je zodpovědná za lokální podráždění očí a horních cest dýchacích více než za účinky systémové toxicity. Jediným jasně zdokumentovaným účinkem expozice prachu vanadu je podráždění horních cest dýchacích, které se projevuje rhinitidou, specifickým pískáním při dýchání, způsobeném zánětem průdušek, nazálním krvácením, konjunktivitidou, kašlem, bolestmi v krku a bolestí na hrudi (Barceloux, 1999).

Vanad je příčinou profesionálních otrav, jeho účinky jsou podobné účinkům arsenu, fosforu a rtuti. Objevuje se zvracení, průjem, spavost, křeče a je uváděno též i ochrnutí dolních končetin a bezvědomí. Jako letální dávka je uváděno 60–120 mg, ale na druhé straně je uváděno, že je běžná každodenní dávka 24–80 mg. Při dlouhodobé expozici prachem se objevuje chronická bronchitida, chronický zánět spojivek, dráždění kůže, černo zelený povlak na jazyku a v neposlední řadě i poškození jater (Picka a Matoušek, 1996).

6.2 Toxikologie chromu

Šestimocné sloučeniny chromu jsou dráždivé, s velkou akutní toxicitou. Jsou zařazovány mezi významné karcinogeny a alergenů. Sloučeniny trojmocné se v současné době nepovažují za toxikologicky významné, ale spíše jsou považovány za alergenů (Picka a Matoušek, 1996). Marhold (1980) uvádí jako významný karcinogen chroman vápenatý. V živých organismech se chrom vyskytuje ve stopovém množství a je významným

esenciálním prvkem, a to zejména ve formě trojmocné (Kafka a Punčochářová, 2002). Chrom šestimocný a jeho sloučeniny jsou významné karcinogeny, vedou k rakovině plic a některé mají i mutagenní účinky, poškozují ledviny a mimo jiné mohou způsobovat i vnitřní krvácení. Uvádějí se i jako příčina četných alergických reakcí, které se později mohou projevit jako velmi závažné dermatitidy (Kafka a Punčochářová, 2002).

Zvýšené riziko rakoviny plic se vyskytuje především u pracovníků, vystavených prachu šestimocného chromu během rafinace chromitové rudy a při výrobě chromátových pigmentů. Ačkoli jednotlivé studie naznačují možnost nadměrného výskytu rakoviny v místech mimo plíce, výsledky těchto studií jsou nerelevantní (Barceloux, 1999).

K charakteristickým poškozením při expozici solemi chromu se zařazuje perforace nosní přepážky, v místě, kde nosní sliznice nasedá přímo na chrupavčitou část nosní přepážky. Jako nezávažnější účinky chromu jsou uváděny účinky karcinogenní. Byl popsán karcinom nosní sliznice a zhoubné rakoviny plic (Bencko et al., 1995).

6.3 Toxikologie kobaltu

Kobalnaté sloučeniny jsou genotoxické a u některých sloučenin byla zjištěna karcinogenita pro zvířata. Při inhalační expozici kobaltem bylo zjištěno astma, fibróza ale i rakovina plic, a to hlavně v pracovním prostředí. Změny u pracovníků s jeho expozicí byly zjištěny v krevtvořbě, v myokardu, ve štítné žláze a nervovém systému. Poškození reprodukčních orgánů nebylo prokázáno. Kobalt se dlouhodobě neakumuluje v organismu a bývá vylučován močí. Endogenní expozice je často spojována s lokální nebo systémovou toxicitou a může se vyskytnout u pacientů s protézami nebo kloubními náhradami, ve kterých je kobalt obsažen.

Kobalt je nezbytným prvkem pro tvorbu vitamínu B₁₂ (hydroxokobalamin). Avšak nadměrné podávání tohoto stopového prvku má za následek otok a sníženou činnost štítné žlázy. V roce 1966 se v kanadském městě Quebec objevil syndrom "beer drinker's cardiomyopathy" a byl charakterizován zvýšenými koncentracemi hemoglobinu a srdečním selháním. Intersticiální plicní fibróza byla spojena s průmyslovou expozicí prachu z tvrdých kovů (wolfram a kobalt), nikoliv se samotným kobaltem. Vystavením samotnému kobaltu jsou vyvolány alergická kontaktní dermatitida a astma z povolání (Barceloux, 1999).

Ve studiích bylo potvrzeno zvětšení štítné žlázy po léčbě anemických pacientů kobaltem (Fowler et al., 2011).

6.4 Toxikologie niklu

Sloučeniny niklu jsou považovány za toxikologicky významné látky. Jsou karcinogenní s nízkou akutní toxicitou a často způsobují alergie. Hlavně výroba niklu a jeho rafinace se zařazuje mezi pracovní procesy s možným rizikem chemické karcinogenity. U některých sloučenin niklu byla karcinogenita prokázána prostřednictvím pokusů na zvířatech (Picka a Matoušek, 1996).

Toxicita niklu byla popsána u sloučenin chloridů, dusičnanů, fosforečnanů nebo síranů. Zejména prach, který vzniká při zpracování různých niklových nebo poniklovaných soustav, je významným zdrojem expozice a může způsobovat rakovinu plic nebo nosní i krční sliznice. Mutagenita byla však popsána pouze u pokusných zvířat. Kontaktem pokožky se sloučeninami niklu mohou vznikat různé dermatitidy, které mohou přecházet do ekzémů. Chronické otravy jsou spojovány s poškozením srdečního svalu, ledvin a centrálního nervového systému. Je uváděno, že ženy jsou mnohem vnímavější než muži. Jako zdroje jsou uváděny poniklované hlavice umělých kloubů a také kouření (Kafka a Punčochářová, 2002).

Pitná voda a potraviny jsou hlavními zdroji expozice pro obecnou populaci s průměrnou americkou stravou obsahující přibližně 300 µg Ni za den. Téměř všechny případy akutní otravy niklem jsou zapříčiněny expozicí karbonylu niklu. V současné době existuje málo epidemiologických studií, které naznačují, že expozice kovovým niklem zvyšuje riziko rakoviny (Barceloux, 1999).

6.5 Toxikologie mědi

Rozpustné sloučeniny mědi jsou většinou toxické (síran mědnatý, chlorid mědnatý) a mají dráždivé až leptavé účinky (Picka a Matoušek, 1996). Chronická toxicita mědi

je vzácná a primárně postihuje játra. Při těžké otravě jsou doporučovány chelatační činidla (Barceloux, 1999).

U tohoto prvku se projevuje jeho akutní toxicita jako horečka z kovů, která je příznaky podobná chřipce a odezní do 24 hodin (Bencko et al., 1995). Měď je zařazována mezi xenobiotika s akumulačním účinkem, a to hlavně v kostní dřeni a játrech. Především rozpustnými solemi mědi mohou být způsobovány mimo anemie také poškození jater, ledvin a možné jsou též zažívací potíže s krvácením do trávicího traktu. Soubor zdravotních potíží, souvisejících s geneticky podmíněnou akumulací mědi v játrech, ledvinách mozku a v oční rohovce jsou označovány jako Wilsonova nemoc. Tato nemoc se projevuje poškozením a destrukcí jednotlivých výše uvedených orgánů a jejich funkční nedostatečností (Kafka a Punčochářová, 2002). Wilsonova choroba a „Indian childhood cirrhosis“ jsou příklady těžkého chronického onemocnění jater, které vyplývá z genetické predispozice k jaterní akumulaci mědi (Barceloux, 1999). Dále je popisována Mankesova choroba („kinky hair disease“), která se objevovala u dětí mladších 3 let. U těchto dětí byly charakteristické znaky hlavně kudrnaté, depigmentované vlasy, poškození nervového systému s následnou fyzickou a duševní retardací. V krajních případech tato choroba končila smrtí (Kafka a Punčochářová, 2002). Bencko et al. (1995) uvádí, že je tato nemoc charakterizována nízkou koncentrací mědi a ceruloplazminu v séru a že jde pravděpodobně o dědičný defekt v transportu mědi přes membrány.

6.6 Toxikologie zinku

Zinečnaté soli nejsou podle některých autorů toxické akutně ani chronicky a zřejmě nejsou ani z hlediska pozdních účinků nebezpečné (Picka a Matoušek, 1996; Bencko et al., 1995). Přesto u sloučenin zinku, které jsou rozpustné např. síran nebo chlorid zinečnatý, jsou popisovány leptavé účinky. Při jejich požití se mohou projevovat příznaky jako zvracení nebo průjem (Kafka a Punčochářová, 2002). Po inhalaci par nebo velmi jemného prachu kovového zinku nebo oxidu zinečnatého, dochází k horečce slévačů (horečka z kovů). Obvykle se u dělníků ke konci pracovní doby objevovala malátnost, bolení hlavy, sucho v ústech spolu s pocitem kovové chuti, škrábání v krku, bolesti hlavy a sucho v ústech v kombinaci s dráždivým kašlem. Po několika hodinách se objevila zimnice a horečka 39 °C,

která trvala několik dní. Doklady o přesné koncentraci k vyvolání této horečky nejsou dosud dostupné (Bencko et al., 1995). Jako příčina této nemoci je uváděna alergická reakce na denaturaci bílkovin oxidem zinečnatým. Tento typ intoxikace byl popsán u řady dalších prvků (Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Fe).

Jako mechanismus účinku, byla opět popsána interakce s SH skupinami enzymů, což může způsobit inaktivaci proteinů, porušení struktury buněčných membrán, poškození mitochondrií a oxidativní stres (Kafka a Punčochářová, 2002).

6.7 Toxikologie arsenu

Arsen se zařazuje také do karcinogenních a mutagenních látek (Bencko et al., 1995). Jeho sloučeniny jsou velice toxické s vysokou kumulativní schopností v organismech (Kafka a Punčochářová, 2002). Toxicita arsenových sloučenin je velmi odlišná, nejtoxičtější jsou sloučeniny trojmocné, nejvíce oxid arsenitý, arsan a některé další organické sloučeniny např. trimethylarsin (Šrámek, 2005). Trojmocné sloučeniny jsou více toxické proto, že jsou schopné se reverzibilně vázat na thiolové skupiny bílkovin. Mechanismus je podobný jako u olova a kadmia (Bencko et al., 1995). Arsen je zařazován do skupiny parenchymatózních jedů. Otrava je způsobena účinkem kovového arsenu nebo jeho dalších sloučenin (Mach a Štefan, 2005).

Dále se arsen zařazuje do skupiny protoplasmatických jedů, protože má schopnost pronikat do protoplasmatického prostoru a hluboce tak postihovat živou hmotu. Je klasifikován dále jako kapilární jed, a to proto, že výrazně zvyšuje propustnost krevních kapilár (Kafka a Punčochářová, 2002). Sloučeniny arsenu se ukládají hlavně v játrech a ledvinách, charakteristické pro sloučeniny arsenu je ukládání se ve vlasech a nehtech. Sloučeniny přestupují i placentu, a proto jsou schopné poškodit vývoj plodu (Kafka a Punčochářová, 2002). Arsenik (jinak otrušík, utrejch) byl v minulosti velice „oblíbeným“ jedem. Tato obliba byla zapříčiněna jeho vlastnostmi, a to hlavně absencí chuti, pachu a jeho zpožděný nástup účinku (Lüllmann et al., 2002). Jako zlatý věk travičství „věk arseniku“ byla označena renesanční Itálie. Arsenik je bílý prášek (monomer As_2O_3 , dimer As_4O_6) bez chuti a zápachu, a proto byl velmi snadno mísitelný s různým jídlem a pitím. Mezi nejproslulejší traviče té doby patřili italští Borgiové, kteří byli dokonce vyhlášení tím,

že zvali své různé své nepřátele na večeři s podávaným jídlem „okořeněným“ arsenikem. Papež Alexandr VI a jeho syn Cesare Borgia se otrávil, když vypili víno, které vlastnoručně připravili. Velmi proslulá travička ve Francii byla Kateřina Medicejská, na jejíž rozkaz byla prý otrávena královna Jana Aragonská. Travičství se následující dvě staletí vyvinulo v obrovskou módu. V Římě Hieronyma Sparová pomáhala řešit nešťastná manželství arsenovým dryákem zvaným *aquetta di Peruggia*. Tato žena byla posléze popravena, ale nicméně další žena jménem Tophania začala prodávat nápoj zvaný „*aqua toffana*“. Vystačily 4 kapky *aqua toffana* a byli jste zbaveni navždy svých příbuzných (Levy, 2012). Často byla využívána podobnost arzeniku s cukrem, a proto byl podáván např. ke kávě (Mach a Štefan, 2005). Mezi slavné osobnosti pravděpodobně otrávené arsenikem patřil Napoleon Bonaparte, u kterého byl arsen nalezen ve vlasech a Charles Darwin, který jej konzumoval nevědomky ve Fowlerovu roztoku (As ve směsi s K_2CO_3), který využíval k léčbě kožních nemocí (Klener a Klener ml., 2013; Klusoň, 2015).

V dnešní době je arsen používán k ochraně rostlin před hnilobou, a k hubení škůdců, myší (Pertold, 1998).

6.8 Toxikologie bromu

Všechny halogeny i halogenovodíky se označují za velmi agresivní látky, s intenzivním účinkem na sliznice a kůži, při nadýchání je největším nebezpečím plicní edém. Avšak bromidy nejsou považovány za významně toxické látky (Picka a Matoušek, 1996). Ve formě par je brom silně dráždivý a dráždí velmi silně dýchací cesty, pokud je ve formě kapaliny, je to velmi silná žíravina (Balíková, 2017). Bylo poukázáno na hepatotoxicitu této sloučeniny až s těžkým poškozením jater chirurga, pracujícího s tetrabrommethanem celou pracovní směnu. Tetrabrommethan by se měl používat pouze s odpovídajícími místními odsávacími ventilačními prostředky a mělo by se zabránit kontaktu s kůží (Barceloux, 1999).

6.9 Toxikologie molybdenu

Intoxikace molybdenem byla pozorována jen zřídka. V Indii byla diagnostikována vysoká incidence deformit kostí dolních končetin (*genua valga*) u obyvatel, kteří konzumovali denně čirok s vysokým obsahem molybdenu a fluoru. Předpokládá se, že molybden zvyšuje osteoporózu, vyvolanou současným zvýšeným příjmem fluoru. K expozici dochází při práci v těžkém průmyslu, byl pozorován kašel, pneumokonióza a bolesti při dýchání. U horníků a důlníků v Rusku byly zjištěny nespecifické příznaky intoxikace - tělesná slabost, únava, anorexie, bolesti hlavy, bolesti kloubů a svalů a tremor rukou, což dokazuje poškození nervového systému (Bencko et al., 1995).

Molybden a jeho sloučeniny nejsou podle některých autorů toxikologicky významné (Picka a Matoušek, 1996), nebo je o jejich toxicitě k dispozici málo údajů. Eliminace molybdenu ledvinami trvá několik týdnů. S nadměrnými koncentracemi molybdenu je spojen dráždivý syndrom a pneumokonióza, ale kvůli nedostatečnému množství studií nebyl tento předpoklad potvrzen (Barceloux, 1999). Bencko a kol. (1995) potvrzuje, že molybenóza nastává u přežvýkavců a doplňuje, že hlavními příznaky jsou anorexie, ztráta hmotnosti a průjmů a dokládá, že v oblasti výskytu byly zjištěny vysoké koncentrace molybdenu v pitné vodě.

Při vyšetření 400 osob, žijících v Arménii, v oblasti, kde půda obsahovala 77 mg.kg^{-1} molybdenu, byly zjištěny příznaky podobné dně - atralgie v kloubech ruky a nohy spolu se změnami obsahu kyseliny močové v krvi a moči. Karcinogenní a teratogenní efekt nebyl dosud prokázán (Bencko et al., 1995).

6.10 Toxikologie kadmia

Kadmium je považováno za velmi významný jed. Je zařazen mezi karcinogeny, je teratogenní i mutagenní a způsobuje např. rakovinu plic (Kafka a Punčochářová, 2002). Výzkumy bylo zjištěno, že nejvíce nebezpečné je kovové kadmium a oxid kademnatý. Člověk je nejvíce ohrožen hlavně inhalací a kontaminovanou potravou. Kadmium má výraznou schopnost se kumulovat v lidském organismu, hlavním důvodem této kumulace je dlouhý poločas setrvání v lidském organismu, je to až 7–30 let (Hladík a Štefan, 2012). Ve studii

WHO bylo v roce 1993 Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny zveřejněno, že kadmium je zařazeno mezi karcinogeny 1. skupiny (prokázaný karcinogen pro člověka). Výzkumy bylo zjištěno, že jeho expozice může vyvolat rakovinu plic, slinivky břišní, prostaty nebo ledvin (Knížek et al., 2013; Kafka a Punčochářová, 2002; WHO, 1993)

Kadmium se v lidském těle kumuluje hlavně v ledvinách a játrech. Příjmem kadmia dlouhodobě i v malých množstvích je způsobeno postupné selhání ledvin. Kadmium, stejně jako olovo a rtuť, má silnou schopnost vázat se ke skupinám - SH cysteinových zbytků v bílkovinách, a tak dochází k inhibici enzymů obsahujících skupinu - SH. Dokáže také inhibovat působení enzymů, v jejichž struktuře je obsažen zinek, jeho substitucí (Greenwood a Earnshaw, 1993). Velmi vážným problémem narušení metabolismu vápníku v důsledku kadmia je osteomalacie kombinovaná s osteoporózou. Mezi nejzávažnější příznaky osteomalacie patří fraktury a kostní deformace (Bencko et al., 1995).

6.11 Toxikologie wolframu

Riziko, vyplývající z expozice wolframu je vysoké hlavně u pracovníků, pracujících s karbidy wolframu. Řadou studií je naznačeno ovlivnění dýchacích cest, zhoršení plicních funkcí a změny plicního parenchymu. U dlouhodobé expozice byl popsán u dělníků kašel a snížená funkčnost dýchacího systému. Je předpokládáno, že některé plicní změny jsou podpořeny současnou expozicí kobaltu, při které mohou karbidy wolframu podporovat rozpustnost kobaltu v tělních tekutinách. Ve studii s pracovníky, při výrobě karbidu wolframu, byl popsán kašel, zhoršení dýchacích funkcí a ztráta tělesné hmotnosti (Bencko et al., 1995). Picka a Matoušek (1996) dokládají, že sloučeniny wolframu nejsou příliš toxikologicky významné. Pelclová (2002) upozorňuje, že názory na toxické účinky wolframu se různí.

6.12 Toxikologie rtuti

Obecně toxický mechanismus rtuti je založen na schopnosti vázat se na thiolové skupiny bílkovin a jeho schopnosti projevovat se jako enzymový jed (Cibulka et al., 1991).

Rtuť se zařazuje mezi velmi toxické kovy v životním prostředí. Na míře toxicity je závislá její chemická forma. Rtuť se objevuje ve 3 formách: elementární (kovová), ve formě anorganických sloučenin rtuti a ve formě organických sloučenin rtuti. Výzkumem bylo zjištěno, že organické sloučeniny jsou více toxické než anorganické. Toxicita rtuti je závislá nejen na chemické formě, ale i na dávce, způsobu vstupu do těla a době expozice, po kterou je organismus vystaven jejímu účinku (Sedláčková a Svobodová, 2015). Methylrtuť je označována za embryotoxickou a mutagenní látku, nebezpečnou především pro gravidní ženy, neboť může vyvolat poškození plodu nebo potrat (Kafka a Punčochářová, 2002). Za nejnebezpečnější známou sloučeninu rtuti je považována dimethylrtuť, která se velice snadno vstřebává i přes ochranné rukavice, je vysoce toxická a z těla téměř není možnost ji vyloučit (Linhart, 2014).

V nedávné historii byly zaznamenány hromadné otravy methylrtutí. V japonské zátocě Minamata na ostrově Kjūšū v letech 1952–1960 se udála první zaznamenaná hromadná otrava. Tato otrava byla pojmenována podle zátoky, v níž k otravě došlo, „Minamatská nemoc“. Její nejzávažnější příznaky se projevovaly svalovými křečemi, poruchami zraku, sluchu, dokonce i ztrátou těchto smyslů a bolestí hlavy. Příčinou této otravy bylo vypouštění rtuti do zálivu při výrobě plastických hmot. Rtuť se nejprve navázala na plankton, což je významnou složkou potravy ryb a tyto ryby patřily zase mezi významný až hlavní zdroj potravy obyvatelů tohoto zálivu (Hladík a Štefan, 2012).

6.13 Toxikologie olova

Do organismu se olovo může dostávat cestami - transkutánní, alimentární a inhalační (Cibulka et al., 1991). Vstřebávání olova v lidském organismu je ovlivněno několika faktory, hlavně fyzikálně chemickými vlastnostmi kovu a jeho sloučenin, fyziologickým stavem organismu jako celku i stavu orgánu, který je branou vstupu olova, a potom i dalšími faktory jako jsou věk a pohlaví (Bencko et al., 1991). Obvykle se uvádí, že v trávicím ústrojí se olovo vstřebá asi v 5 až 10 % (Fowler et al., 2011). Olovo, které se vstřebá, je transportováno krví a přenášeno do různých tkání v organismu. V krvi se váže z 96 až 98 % na erytrocyty a jen z 2 až 4 % na plazmatické bílkoviny. V organismu se olovo může distribuovat do dvou prostorů : směnitelného (krev a tkáň) a depotního (kosti) (Bencko et al., 1995). Velké množství olova

až 90 % obsahují kosti a zuby (Cibulka et al., 1991). Olovo se v lidském organismu ukládá hlavně do míst, kde je uložen vápník, kde působí jako antagonist (Lüllmann et al., 2002). Olovo je schopné se velmi snadno vstřebat a současně zhubně působit. Postihuje krvetvorný systém, trávicí ústrojí, způsobuje poruchy imunitních systémů, neuropsychické problémy a vykazuje karcinogenní a teratogenní účinky (Cibulka et al., 1991).

Jako toxičtější jsou označovány anorganické sloučeniny, v porovnání s organickými sloučeninami se lépe rozpouštějí v lipidech, a proto se lépe kumulují v tukových tkáních. Jako nejznámější je označováno tetraethylolovo, kterým je atakováno CNS a také ledviny a játra (Hladík a Štefan, 2012). Mach a Štefan (2005) uvádějí, že u tetraethylolova byly popsány účinky nervového jedu. U postižených otravou byl zjištěn „olovnatý kolorit“, což je bledá, šedožlutě zbarvená kůže, jako příčina byla popsána chudokrevnost a spasmus kožních cév (Lullman et al., 2002).

7. AKTIVAČNÍ ANALÝZA

Aktivační analýza je radioanalytická metoda založená na měření aktivity indukované ve vzorku po ozáření vhodným ionizujícím zářením (Řanda et al., 2007). Na rozdíl od elektronové povahy ostatních chemických analytických metod jsou aktivační analýzy založeny na využití jaderných reakcí. Aktivační analýzu je možno provádět třemi různými technikami aktivace, a to neutrony, fotony s vysokou energií a nabitými částicemi. Během expozice vzorku v něm vznikají radionuklidy, kterými je během radioaktivní přeměny emitováno radioaktivní záření měřitelné vhodnými detektory. Neutrony, vysokoenergetické fotony a nabitě částice jsou produkovány například jaderným reaktorem, neutronovým generátorem, mikrotronem nebo cyklotronem. Vyhodnocením vytvořených spekter lze kvantitativně zjistit elementární složky aktivovaného materiálu. (Wells a Sagebade., 2011). Podle radionuklidu, který je identifikován, se určí terčový neboli stanovovaný prvek a podle jeho intenzity záření (většinou γ nebo β) je určeno jeho množství. Aktivační analýzu (AA) je možno podle incidentního záření rozdělit na neutronovou (NAA), fotonovou (PAA) nebo s využitím nabitých částic (*Charged Particle*, CPAA) (Řanda, 1976).

Aktivační analýza je v současné době zařazována mezi významné analytické metody a má přední pozici mezi nejrůznějšími analytickými metodami, používanými pro analýzy vzorků geologických, biologických, vzorků životního prostředí a dalších materiálů. (Krausová et al., 2009).

Podle způsobu výpočtu obsahu prvku - analytu ve vzorku, je možno metody AA rozdělit na metody absolutní a relativní (komparátorové). Nejvíce se využívá, stejně jako v této diplomové práci, metoda přímého komparátoru, kdy je pro každý prvek použit jeho kalibrační standard (Krausová, 2015).

7.1 Neutronová aktivační analýza

Při neutronové aktivační analýze (NAA) je využíváno ozařování vzorků neutrony, které jsou produkovány jaderným reaktorem. Při ozáření vzorků dochází ke vzniku radionuklidů, při jejichž přeměně je emitováno záření γ nebo β . Toto záření je vytvářeno na

základě jaderných reakcí s tepelnými (0,001–0,55 eV), rezonančními (0,55 eV - 10 keV) nebo rychlými (nad 10 keV) neutrony. Při aktivaci se uplatňují jaderné reakce radiačního záchytu (n, γ) a reakce ($n, 2n$), (n, p) a (n, α), které jsou indukované zejména rychlými neutrony (Hnatowicz, 1987).

Instrumentální NAA (INAA) je umožněno při zachování selektivity a citlivosti nedestruktivní stanovení až 40 prvků. Tato varianta NAA je zvláště přitažlivá, protože při ní odpadají veškeré chemické operace i stanovení jejich výtěžku. Uplatní se při analýze takových vzorků, u kterých se mohou případné interference ve spektrech korigovat nebo eliminovat. INAA je nenahraditelnou ve stanovení rizikových prvků v různých maticích (Krausová, 2003; Krausová et al., 2015; Řanda et al., 2007).

Aktivita vzniklých radionuklidů v metodě NAA je dána základním vztahem

$$A = (\Phi_{th}\sigma_0 + \Phi_{epi}I_0) \frac{m\theta N}{M} (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \left(\frac{1 - e^{-\lambda t_3}}{\lambda t_3} \right) Y \quad (1)$$

kde

Φ_{th} je hustota toku tepelných neutronů, Φ_{epi} je hustota toku epithermálních neutronů, σ_0 je účinný aktivační průřez pro záchyt tepelných neutronů, I_0 je rezonanční integrál pro záchyt epithermálních neutronů, m je hmotnost vzorku, θ je relativní izotopové zastoupení příslušného nuklidu, N je Avogadrovo číslo, M je molární hmotnost, t_1 , t_2 a t_3 jsou postupně doby ozařování, vymírání a měření, Y je výtěžek radiochemické separace – pokud je prováděna,

λ je přeměnová konstanta, která je vázána s poločasem přeměny $T_{1/2}$ vztahem $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$

(Krausová, 2005).

Většina vzniklých radionuklidů emituje záření γ , které se vyznačuje čárovým charakterem energetického spektra a hodí se tedy pro spektrometrické účely. K jeho měření se v současnosti používají téměř výhradně polovodičové detektory z vysoce čistého germania (High Purity Germanium - HPGe). Vyhodnocením vytvořených spekter je možno kvantitativně i kvalitativně zjistit složení aktivovaného materiálu.

Stejně jako všechny analytické metody ani NAA není univerzální (Řanda, 1976; Řanda et al., 2007; Krausová et al., 2015). Výhody a nevýhody NAA jsou uvedeny v tabulce 18.

Pro zvýšení meze detekce prvků lze využít radiochemickou NAA (RNAA), která je založena na destrukci vzorku a následující radiochemické separaci stanovovaných nebo interferenčních radionuklidů. Postupy RNAA lze dosáhnout nejnižších mezí stanovitelnosti prakticky pro jakýkoliv druh analyzovaného materiálu (Krausová, 2003). Destruktivní postupy RNAA jsou používány všude tam, kde jsou meze detekce INAA nedostatečné (Kučera, 2002).

NAA je velmi významná v analýze nerostných materiálů, a to hlavně z hlediska citlivosti, ale také z hlediska šíře stanovitelných prvků. Je možné stanovit prakticky všechny prvky, dokonce až v extrémně nízkých koncentracích 10^{-13} (In, Eu, Au atd.) (Řanda, 1976).

Nicméně v řadě matric dochází při aktivaci ke vzniku k rušivých makroaktivit např. u ^{56}Al , ^{24}Na , ^{46}Sc , ^{140}La a ^{59}Fe , které spolu s vyšším pozadím Comptonova rozptylu INAA omezují. Při malých množstvích vzorku k analýze je možné snižování reprezentativnosti vzorku, a to hlavně při analýze geologických materiálů, které mají nehomogenní distribuci (např. rudy) (Krausová et al., 2015; Greenberg et al., 2011).

Tab. 18 Přehled výhod a nevýhod metody NAA (Řanda, 1976; Řanda et al., 2007; Krausová et al., 2015)

Výhody NAA	Nevýhody NAA
Zcela nezávislý jaderný princip	Pomocí INAA se nestanoví lehké prvky se $Z < 11$ (Na) a některé další prvky (Y, Nb, Tl, Pb)
Stanovení stopových až ultrastopových množství (koncentrací)	Prostřednictvím INAA se řada prvků stanoví s nižší citlivostí, případně spolu prvky interferují např. Mg, Si, S, Ca, Ti, Ni, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Tl a Pb
Stanovení 30 – 40 prvků v různých typech matrice	INAA bez separace se nemohou možné stanovit prvky, jejichž produkty jsou čisté pozitronické zářiče např. P, S, Y, Tl
Praktická nepřítomnost slepého pokusu	Při INAA mohou vznikat rušivé makroaktivity jako ^{28}Al , ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{46}Sc , ^{140}La , ^{59}Fe (vyšší pozadí

	z Comptonova rozptylu)
Nedestruktivní provedení NAA → INAA	Dostupnost speciálního zařízení - jaderný reaktor
Sledování výtěžku separace → RNAA (definované podmínky)	Radioaktivní materiál → časový limit práce (radiotoxicita, radioaktivní odpad)
Možnost zvýšení meze detekce prvků použitím RNAA	Nežádoucí samostínění při stanovení stopových prvků v malých navážkách vzorků (nereprezentativnost, nehomogenita)
Self-verification princip (jeden prvek stanoven různými reakcemi za pomoci různých analytických linek)	Nákladnější analýzy - vhodné pro speciality a certifikace (neplatí u stanovení velkého počtu prvků)

7.2 Fotonová (gama) aktivační analýza

Fotonová (*gama*) aktivační analýza (PAA) je používána jako doplňková metoda k NAA. Touto metodou je možné stanovit některé z výše uvedených prvků, které pomocí INAA analyzovat nelze nebo jen s velmi malou citlivostí (Řanda et al., 2007). První přehled analytických možností PAA byl publikován před téměř čtyřiceti lety (Lutz 1971). V ČR studoval využití IPAA pro prvkovou charakterizaci minerálních materiálů Řanda et. al. (1981) a metodické shrnutí principů a aplikací publikoval Segebade et al. (1988).

Vztah mezi obsahem stanovovaného prvku ve vzorku a aktivitou (plochou fotopíku) produktu jeho aktivace (analytického radionuklidu) fotonovým zářením, naměřeným spektrometrickým měřením záření γ , vyjadřuje vztah (2) [převzato z práce Segebade a Berger (2008) a upraveno Krausová 2015]:

$$P(t_i, t_d, t_c) = \frac{mSDCt_c}{M} N_A \theta \eta h \int_{E_{th}}^{E_{max}} \phi(E) \sigma(E) dE \quad (2)$$

Kde $P(t_i, t_d, t_c)$ je čistá naměřená plocha fotopíku (píku úplného pohlcení), t_i , t_d , t_c jsou ozařovací, vymírací a měřicí doba, m je hmotnost prvku ve vzorku, M je relativní atomová hmotnost stanovovaného prvku, N_A je Avogadrova konstanta, θ je relativní přirozené izotopové zastoupení terčového izotopu stanovovaného prvku, η je měřicí účinnost měření

spektrometru při dané energii záření γ , h je emisní pravděpodobnost dané linky záření γ , E_{th} je prahová energie dané reakce, E_{max} je maximální energie fotonového (brzdného) záření, $\phi(E)$ je energeticky závislá hustota toku fotonů a $\sigma(E)$ je energeticky závislý účinný průřez dané fotojaderné reakce.

S je tzv. saturační (*saturation*) faktor, vyjadřující podíl saturační (maximální) aktivity radionuklidu dosažitelný aktivací při daném konstantním toku fotonů, dosažený po době ozařování t_i , daný vztahem:

$$S = 1 - e^{-\lambda t_i} \quad (3)$$

kde λ je přeměnová konstanta produktu fotoaktivace.

D je tzv. rozpadový (*decay*) faktor, který koriguje výslednou aktivitu na rozpad nuklidu za vymírací dobu t_d mezi koncem ozařování a začátkem měření, daný vztahem:

$$D = e^{-\lambda t_d} \quad (4)$$

C je tzv. měřicí (*counting*) faktor, kterým je korigován rozpad nuklidu po dobu měření t_c , daný vztahem:

$$C = (1 - e^{-\lambda t_c}) / \lambda t_c \quad (5)$$

Z výše uvedených rovnic je zřejmé, že citlivost stanovení prvků metodou IPAA je založena na mnoha parametrech, jako je ozařování (doba ozařování a energie ozařování vzorku), dále na podmínkách měření (např. doba vymírání a měření vzorku, geometrie měření, účinnosti detektoru), na jaderných parametrech studovaných prvků (relativní izotopové zastoupení v terči, účinný průřez reakce, přeměnová konstanta, energie analytických linek). Vliv má i řada dalších faktorů, které uvedené vztahy nezohledňují, jako složení matrice, velikosti vzorku, aj. Zde se velmi uplatňuje zkušenost experimentátora, který vhodnou kombinací těchto parametrů volí optimální podmínky pro stanovení daného prvku (skupiny prvků) (Krausová et al., 2015).

„Na rozdíl od NAA, jejíž základem jsou jaderné reakce vyvolané záchytem neutronu (n,y), PAA je založena na fotojaderných reakcích (γ , n) a (γ , γ') a jen někdy se u lehčích jader mohou vyskytnout i reakce (γ , p) a (γ , α) (Hnatowicz, 1987). Tyto reakce se vyznačují energetickým prahem, pod nímž neprobíhají, což umožňuje při instrumentální PAA (IPAA) částečně potlačit interferenční jaderné reakce výběrem optimální energie svazku pod prahem

těchto reakcí.“ (Krausová et al., 2015). Při IPAA je možno tímto způsobem výrazně zabránit maticovému efektu, který komplikuje INAA u analýz geologických vzorků, a proto se mohou významně snížit detekční limity pro určité stopové prvky. Díky vysoké pronikavosti vysokoenergetických fotonů a nižší indukované aktivitě je možné i stanovení větších a tím pádem reprezentativnějších vzorků (Krausová et al., 2015).

Jako jeden z nejúčinnějších ozařovacích zařízení je označován kruhový urychlovač elektronů - mikrotron (Krausová et al., 2015). Zdrojem vysokoenergetického fotonového záření z mikrotronu je sekundární brzdné záření (*bremsstrahlung*), které vzniká dopadem primárního svazku urychlených elektronů na wolframový konvertor (Krausová et al., 2009). Při ozařování na mikrotronu jsou terčové nuklidy ve vzorku aktivovány vysokoenergetickými fotony, které v nich vyvolají fotojaderné reakce, jejichž produkty jsou následně identifikovány a kvantifikovány. U většiny radionuklidů, které jsou aktivované fotony, je emitováno záření γ , které má čárový charakter energetického spektra a je proto vhodné pro spektrometrické účely. K detekci záření γ byly dříve používány detektory z krystalů jodidu sodného aktivovaného thaliem. V dnešní době se k této metodě využívají ve většině případů polovodičové detektory, vyrobené ze superčistého germania (Řanda et al., 1981).

V současnosti jsou využívány urychlovače elektronů (mikrotron, LINAC apod.) jako zdroj tvrdého záření (gama) a poskytují pro PAA lepší parametry než dříve. Je možno tak dosáhnout toků fotonů brzdného záření až 10^{14} s^{-1} s energií $E_\gamma > 10 \text{ MeV}$, což umožňuje dosáhnout pro řadu prvků mez detekce na úrovni $\mu\text{g g}^{-1}$. Stálý zájem o PAA je možno vysvětlit tím, že mnoho výzkumných reaktorů bylo ve světě vypnuto a některé země dokonce jaderný reaktor nikdy nevlastnily (Krausová et al., 2009). Elektronové urychlovače se mimo jiné velmi snadno ovládají a neprodukují téměř žádný radioaktivní odpad (Řanda et al, 2007; Chvátil et al., 2005). Přehled výhod a nevýhod PAA je uveden v tabulce 19.

Tab. 19 Přehled výhod a nevýhod metody PAA (Řanda, 1976)

Výhody PAA	Nevýhody PAA
Zcela nezávislý jaderný princip	Není vhodná pro analýzu tzv. malých vzorků (< 1 mg)
Možnost analyzovat větší navážky vzorků (vyšší reprezentativnost)	Dostupnost speciálního zařízení - mikrotron
Lze stanovit prvky více než 40 prvků v různých matricích a geologických vzorcích.	Analytické možnosti pro biologické vzorky jsou pro velký počet prvků značně limitovány nedostatečnou přesností anebo jsou nedostačující mezi stanovitelnosti.
Umožňuje stanovení některých lehkých prvků se $Z < 11$, jako C, N, O, F a P, které jsou většinou pozitronické zářiče	Radioaktivní materiál → časový limit práce (radiotoxicita, radioaktivní odpad)
Aktivity ^{28}Al , ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{46}Sc , ^{140}La , ^{59}Fe , aj., které jsou dominantní při INAA a ruší stanovení stopových prvků, při IPAA nevznikají.	
Praktická nepřítomnost slepého pokusu	
Užitím brzdného záření se eliminuje problém neutronového samostínění pro matrice s vysokým účinným průřezem pro neutronový záchyt (např. materiály s vyšším obsahem B, Cd, lathanoidů, Au atd.	
Vysokou pronikavostí vysokoenergetických fotonů brzdného záření je umožněno dokonalé prozáření větší hmotnosti vzorků (až stovky g) – nižší nároky na homogenitu	
Radiochemickou PAA lze stanovit nízké koncentrace F, Si, Tl a Pb	
Aplikace PAA vyhovují požadavkům na rychlost, přesnost a dostatečně nízkou mez stanovitelnosti a za přijatelnou cenu	

7.3 Jaderný reaktor

Jaderný reaktor je zařízení, ve kterém se uskutečňuje řízená a kontrolovaná řetězová reakce (Hála, 1998). Ve velké většině případů se jedná o štěpnou jadernou reakci, ale existují také experimentální reaktory, ve kterých se uskutečňuje jaderná syntéza. Tyto reaktory ale mají odlišnou konstrukci a jedná se o velmi složité stroje (Wagner, 2008).

Jaderné reaktory je možné dělit podle způsobu využití na reaktory

- a) výzkumné (využívané k výzkumu ve vědě a pro školní účely),
- b) reaktory produkční (k výrobě radioizotopů a plutonia),
- c) energetické, sloužící jako zdroj energie pro jadernou elektrárnu.

Reaktory energetické jsou nejvýznamnější. Jaderný reaktor má několik hlavních komponent.

Palivem jaderného reaktoru je většinou směs samovolně štěpitelných izotopů. Nejčastěji se jedná o U-235 nebo Pu-239. V současnosti se běžně využívají uranová paliva z přírodního nebo obohaceného uranu. Samotné palivo je uzavřeno v hermetickém obalu z odolné kovové slitiny a tvoří tak palivový element. Palivový článek se skládá z většího množství palivových elementů. Vyhořelé jaderné palivo je pro životní prostředí díky jeho radioaktivnímu záření a jedovatosti štěpných produktů nebezpečné. Je více metod jak s vyhořelým palivem nakládat. Mezi nejvhodnější metody patří přepracování paliva ve speciálních reaktorech.

Moderátor je využíván v reaktorech, ve kterých je jaderné štěpení založeno na pomalých neutronech. Jeho funkcí je zpomalení neutronu, kterým se zvýší pravděpodobnost uskutečnění štěpné reakce (Hála, 1988). Moderátor je nejčastěji vyráběn z lehké vody, těžké vody, grafitu nebo i polyethylenu a parafínu. Jsou to materiály, které málo pohlcují tepelné neutrony (Heraltová, 2011).

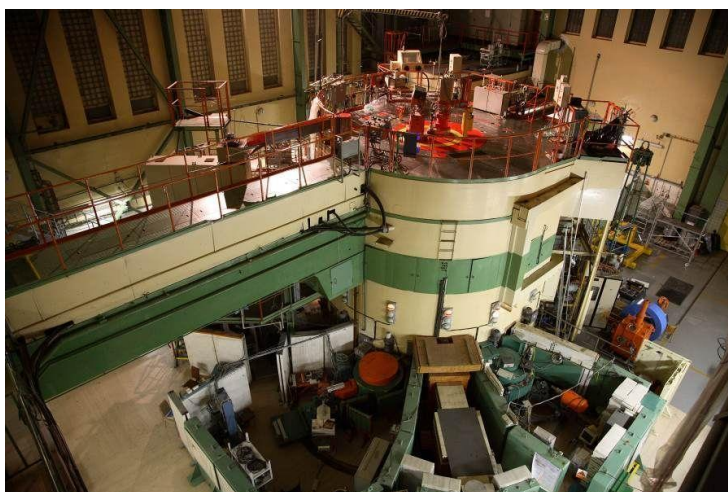
Chladícím médiem je odváděno teplo z aktivní zóny reaktoru a cirkuluje. Nejčastěji se jedná o vodu, CO₂ a těžkou vodu. Vysokoteplotní reaktory jsou chlazeny heliem (Reichl a Všeticka, 2011). Musí mít dostatečnou tepelnou vodivost, být stálé a neagresivní vůči materiálům, se kterými přijde do styku. Dále by médium nemělo pohlcovat neutrony.

Řídící tyče jsou schopny regulovat štěpné reakce a tím i výkon reaktoru. Vyrábí se z materiálu, který naopak absorbuje neutrony (Hála, 1988). Řídící tyče jsou nejčastěji

vyráběny z bórové oceli (Heraltová, 2011). Úplným zasunutím řídicích tyčí se štěpná reakce zastavuje.

Reflektorová nádoba se vyrábí z ušlechtilé oceli nebo z betonu. U některých typů reaktorů je tato nádoba nahrazována tlakovými ocelovými kanály se samostatným chlazením, ve kterých jsou palivové články (Hála, 1998).

Jaderný reaktor je nejmohutnějším zdrojem ionizujícího záření. Základem jaderné energetiky je rozštěpení uranu U^{235} , při samotné reakci vzniká kolem 80 radionuklidů s hmotnostním číslem 72–160. K výrobě elektrické energie byl jaderný reaktor poprvé použit v jaderné elektrárně v Obninsku (SSSR) v roce 1954. V roce 2011 zaregistrovala Mezinárodní agentura pro atomovou energii (IAEA) se sídlem ve Vídni 442 jaderných reaktorů, provozovaných 30 zeměmi světa. Největší počet reaktorů je v USA (104), Francii (58), Japonsku (54) a Rusku (32). Také Česká republika využívá jako zdroj energie jaderné reaktory, a to v Dukovanech a Temelíně. Pro vědecké účely je využíván jaderný reaktor v Řeži (Štětina et al., 2014) (viz Obr. 5).

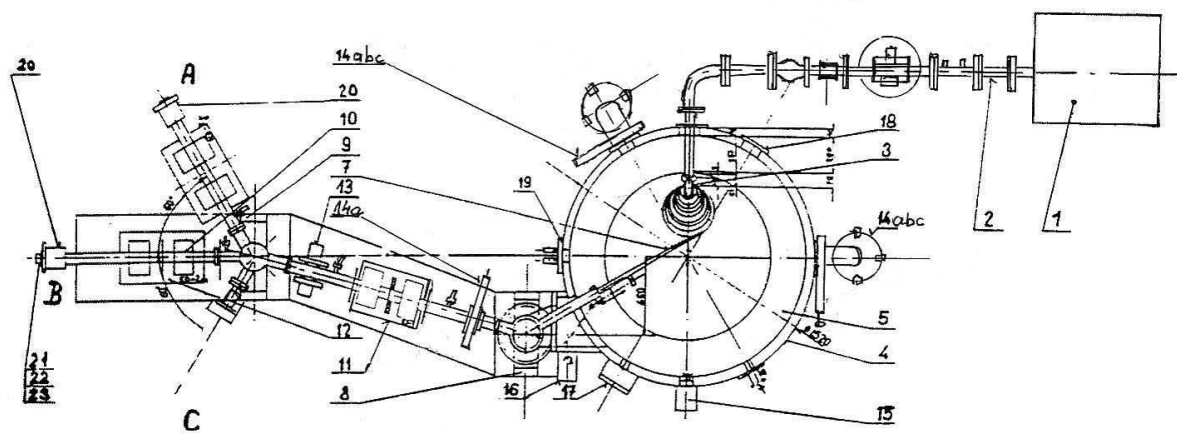


Obr. 5 Jaderný reaktor v Řeži (LVR 15) (CVRez.cz, 2018)

7.4 Mikrotron MT 25

Mikrotron MT-22 uprostřed žižkovského tunelu v Praze byl zkonstruován na FJFI ČVUT v Praze koncem osmdesátých let, později inovován na typ MT - 25 a převeden do vlastnictví ÚJF (Krausová et al, 2015). Mikrotron (viz Obr. 6) je kruhový urychlovač

elektronů. Je zdrojem primárního elektronového záření (relativistických elektronů) a také sekundárního brzdného záření (vysokoenergetické fotony), též může být zdrojem neutronů. Elektrony, které tvoří svazek, vyzařují pouze jeden typ energie - jsou monoenergetické (disperse řádově 10 keV) a jejich energie se dá měnit v rozhraní od 6 MeV do 25 MeV. Tento svazek je pulsního charakteru, přičemž délka pulsu je 3,5 μs a opakovací frekvence odpovídá 423 s^{-1} , hodnota středního proudu dosahuje až 20 μA . Svazek se může vést na tři různá pracoviště za pomoci magnetických optických prvků. Tento svazek se vyvede do vzduchu hliníkovým oknem umístěným na konci elektronovodu. Brzdné záření vzniká průchodem elektronového svazku wolframovým terčem (těžký, tepelně odolný kov), který je umístěn za výstupním oknem a vytváří spojité energetické spektrum, jehož horní hranice odpovídá energii urychlených elektronů. Jak již bylo výše uvedeno, lze dosáhnout toků fotonů brzdného záření až 10^{14} s^{-1} . Mikrotron je možné mimo jiné využít jako zdroj neutronů, tyto neutrony vznikají fotojadernými reakcemi fotonů brzdného záření na olovu, nebo fotoštěpením uranu. Výtěžky odpovídají přibližně $2,5 \cdot 10^{11}$ neutronů/s a u olova, $5 \cdot 10^{11}$ neutronů/s u uranu (Chvátil et al., 2005). Po modernizaci v letech 2003-2005 se mikrotron pravidelně používá pro účely IPAA a po instalaci potrubní pošty i ke krátkodobé IPAA (Krausová et al., 2015).



Obr. 6 Schéma mikrotronu (Chvátil et al., 2005)

1 – vysokofrekvenční zdroj, 2 – vlnovodná trasa, 3 – dutinový rezonátor, 4 – elektromagnet s vakuově těsným jhem, 5 – cívky vinutí elektromagnetu, 6 – napájecí zdroj elektromagnetu, 7 – vývod svazku urychlených elektronů, 8 – deflekční magnet D1, 9 - deflekční magnet D2, 10 – electronovod, 11 –

první kvadrupólový dublet, 12 – kvadrupólový dublet dané trasy elektronovodu, 13 – defleční magnet D3, 14a,b,c – vakuový ventil, turbomolekulární a rotační vývěva, 15 – pohon pro úhlový pohyb vývodního kanálu pro výběr dráhy (krokový motor, absolutní digitální počítadlo otáček), 16 – pohon pro nastavení délky vývodního kanálu (krokový motor, absolutní digitální počítadlo otáček), 17 – vakuová průchodka elektromagnetu, 18 – vakuová průchodka kabeláže, 19 – vakuové měrky, 20 – indukční snímač středního proudu a polohy svazku, 21 – vakuové výstupní okénko (Al folie 0,1 mm), 22 – clona pro elektronový svazek nebo 23 – záslepka z Al, tl. 30 mm. (Převzato ze studie Chvátíl et al., 2008).

8. ANALYZÁTOR RTUTI (AMA 254)

AMA254 je spektrometr, kterým je umožněno přímé stanovení obsahu rtuti v kapalných a pevných vzorcích bez předešlé úpravy. Tento analyzátor využívá par kovové rtuti, jejichž zachycením a zakoncentrováním na amalgamátoru je dosaženo mimořádné citlivosti a nezávislosti výsledků měření na matici vzorku (Száková, 2004), jeho mez detekce je 0,01 ng (Altec s.r.o., 2002).

Vzorek je umístěn na dávkovací lodičku, která je na povel z řídicího počítače zasunuta do spalovací trubice. Řízeným ohřevem dojde nejprve k vysušení vzorku, poté k jeho termickému rozkladu, eventuálně spalení. Produkty rozkladu vzorku jsou proudem kyslíku unášeny do druhé části spalovací trubice, vyplněné katalyzátorem. Zde dochází k dokončení oxidace a zachycení halogenů a oxidů dusíku a síry. Produkty rozkladu jsou dále vedeny do amalgamátoru, kde je selektivně zachycena rtuť. Zbytek prochází přes blok měřících kyvet na výstup kyslíku z přístroje. Amalgamátor i blok měřících kyvet jsou vytemperovány na 120 °C pro zabránění kondenzace vody. Po dokončení rozkladu vzorku a ustálení teplotních poměrů v amalgamátoru, dochází k měření rtuti zachycené na amalgamátoru (Altec s.r.o., 2002).

Po rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je rtuť vypuzena z amalgamátoru krátkodobým zahřátím. Vzniklé atomy rtuti jsou odvedeny do systému kyvet. Detektorem (Křemíková UV dioda) je měřena absorpce záření atomy rtuti na vlnové délce 253,65 nm. Signál je posléze vyhodnocen v podobě kalibrační křivky. Jako zdroj záření je používána nízkotlaká rtuťová výbojka.

Obsah rtuti v jednom vzorku je stanoven přibližně za 5 až 8 minut v závislosti na množství a vlhkosti vzorku. AMA-254 je nejrozšířenější přístroj pro stanovení obsahu rtuti v českých a slovenských laboratořích. Měření rtuti pomocí analyzátoru rtuti AMA-254 bývá označováno jako termooxidační metoda (Száková, 2004).

9. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

9.1. Vzorkování

Z různých míst Buštěhradské haldy byly odebrány vzorky půd (označení M) pro analýzu z hloubky do 30 cm. Místa odběru (viz Obr. 9) i jejich souřadnice jsou uvedeny níže v tabulce 20. Tyto vzorky byly zhomogenizovány rozdrčením v třecí misce (hrudky) a přesítovány přes 3 síta, od nejhrubšího po nejjemnější (velikost oka - cm 1; 0,25; 0,1), byly označeny jako frakce (3,2,1,0), nejjemnější frakce (0) byla přeseťá do misky.

Vzorky byly označeny podle frakcí a čísla vzorků jako např. $M_{1/0}$, $M_{1/1}$. V grafech v kapitolách Výsledky a Diskuze jsou uvedeny jednotlivé obsahy prvků v jednotlivých frakcích jako např. V-0, V-1, Cr-0, Cr-1 apod. Vzorky M_9 a M_{13} byly v průběhu přípravy vzorků znehodnoceny, a proto nebyly vzorkovány ani analyzovány.

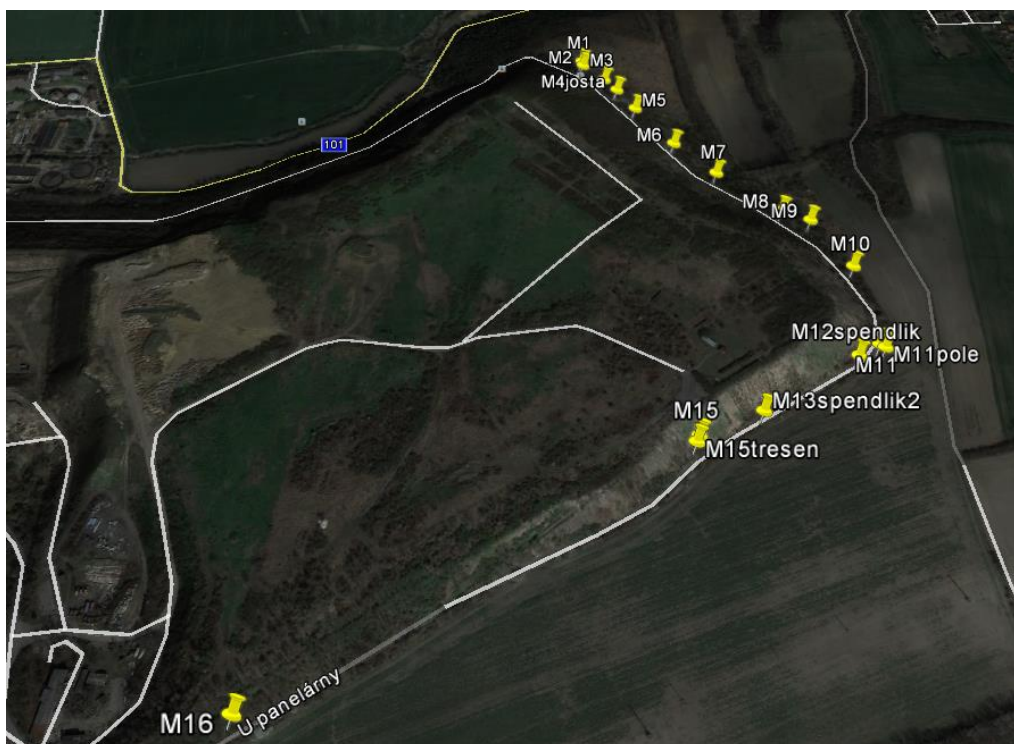
Vzorky pozadí byly pro porovnání odebrány z pole naproti haldě ze vzdálenosti cca 100 m. Lokalizace pole, ze kterého byl odebrán pozad'ový vzorek, je na obrázku 7 a pohled z pole na haldu je na obrázku 8. Celé vzorkování bylo provedeno podle normy ČSN ISO 11464 (836160).



Obr. 7 Pole, použité pro odebrání pozad'ového vzorku



Obr. 8 Pohled z pole na zkoumanou haldu



Obr. 9 Lokalizace odběrových míst vzorků půd na haldě

Vzorky byly na navigaci GPS označeny podle stromů a rostlin, které rostou v jejich bezprostřední blízkosti. V průběhu vzorkování byla udělána chyba v zápisu místa do navigace, od místa M₁₁, které je na mapě 2x jsou odběrová místa na mapě o jedno posunutá. Konkrétně M₁₂ je podle souřadnic M₁₁, M₁₃ je M₁₂ („spendlik“) a M₁₄ je na mapě M₁₃ (spendlik2), M₁₅ a M₁₅ („tresen“) jsou identické body a M₁₆ je popsána stejně. V samotném popisu jednotlivých hmotných vzorků chyba udělána nebyla, jen v průběhu ukládání dat do navigace.

Tab. 20 Odběrová místa vzorků půd na haldě se souřadnicemi

Vzorek	Souřadnice
M ₁	50.167828°; 14.183274°
M ₂	50.167704°; 14.183292°
M ₃	50.167439°; 14.183654°
M ₄ – pod jostou	50.16725°; 14. 183861°
M ₅	50.166906°; 14.184149°
M ₆	50.166349°; 14.184742°

M ₇	50.165906°; 14.185378°
M ₈	50.165375°; 14.186329°
M ₉	50.165267°; 14.18676°
M ₁₀	50.164629°; 14.187257°
M ₁₁ – pole	50.163622°; 14.187449°
M ₁₂	50.163653°; 14.187375°
M ₁₃ – pod mirabelkou1	50.163515°; 14.187042°
M ₁₄ – pod mirabelkou2	50.162901°; 14.185597°
M ₁₅ , M ₁₅ – pod třešní	50.162554°; 14.184641°
M ₁₆	50.160188°; 14.179194°

9.2 Příprava vzorků pro INAA a IPAA

9.2.1 Příprava vzorků na INAA

Potřeby:

Pro přípravu vzorků v laboratořích ÚJF byly použity přesné váhy METTLER AT261, předvážky METTLER MT, polyethylenová fólie (high pure PE), pinzeta, lihový kahan, zapalovač, 14 vzorků půd z různých míst Buštěhradské haldy, referenční materiály NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST RM 8704 Buffalo River Sediment a RM GSN Geostandards.

Postup:

Bylo naváženo cca 200 mg vzorku půdy a referenčního materiálu pro dlouhodobou INAA (viz Obr. 10) a cca 50 mg půdy a referenčního materiálu pro krátkodobou INAA přímo do diskových pouzder z PE fólie (tloušťka 2 mm, čištěné v HNO₃ p. a., 1 : 5) o průměru 25 mm a vzorek byl zataven pinzetou nad kahanem. Pro stanovení byly připraveny vzorky z obou frakcí (0, 1). Referenční materiály byly od NIST (*National Institute of Standards and Technology*) – SRM 2711 (Montana Soil) a RM 8704 (Buffalo River Sediment) a od CNRS (*Centre National De La Recherche Scientifique*) – Geostandard GS-N (granite).



Obr. 10 Vzorek půdy na INAA

9.2.2 Příprava vzorků na IPAA

Potřeby

Potřeby pro přípravu vzorků k analýze jsou shodné jako v případě přípravy vzorků na INAA, navíc byl použit motorizovaný/pneumatický laboratorní lis MP250M (Maasen GmbH, Německo), na obrázku 11, pro přípravu definovaných tablet a tabletovačka (viz Příloha 2).

Postup

Nejprve bylo naváženo na předvážkách cca 200 mg škrobu (plní funkci pojidla) na dno tabletovačky. Poté bylo naváženo na přesných vahách do kádinky cca 1300 mg vzorku a přidáno přibližně 200 mg škrobu, obsah byl promíchán a vysypán rovněž do tabletovačky. Dále bylo do kádinky nasypáno dalších cca 200 mg škrobu jako výplach vzorku. Po promíchání byl škrob převeden opět do tabletovačky, která byla následně umístěna do laboratorního lisu (viz Obr. 11) a při tlaku $1000 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro anorganické (geologické) materiály byla vylisována tableta o průměru cca 27 mm a tloušťce cca 3–4 mm (viz Obr. 12). Ta byla za použití pinzety a kahanu zatavena do PE fólie. Stejným způsobem byly připraveny vzorky referenčních materiálů.



Obr. 11 Pneumatický lis MP250



Obr. 12 Tablety vzorků půd na IPAA

9.3 Příprava standardů prvků na INAA a IPAA

Pro stanovení prvků V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Mo, Cd a W metodou INAA byly použity multielementní standardy (Řanda, 1978), které byly připraveny pipetováním 25–50 μl roztoků příslušných prvků na disky chromatografického papíru Whatman 1, odpařením a zatavením do diskových pouzder z velmi čisté polyethylenové fólie (PE), čištěné v HNO_3 (1:5) a o průměru 25 mm.

Pro stanovení Pb, Ni a Cr metodou IPAA byly připraveny nonelementní standardy ve formě tablet z Pb_3O_4 (cca 600 mg), NiCO_3 (cca 100 mg) a Cr_2O_3 (cca 90 mg), které byly po homogenním smísení se škrobem lisovány za stejných podmínek jako reálné vzorky a rovněž zataveny do PE fólie o průměru 35 mm.

9.4 Aktivace

9.4.1 Aktivace neutrony v jaderném reaktoru (INAA)

Ozařování vzorků půd, referenčních materiálů a multielementních standardů (Řanda et al., 1978) bylo provedeno v jaderném reaktoru LVR-15 Centra výzkumu Řež s.r.o., ÚJV Řež a.s., v jehož ozařovacích kanálech dosahuje hustota toku tepelných, epithermálních a rychlých neutronů hodnot postupně $3,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $8,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $5,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dávku neutronového toku sledovaly železné monitory. Vzorky, referenční materiály, standardy a železné monitory byly zabaleny do tenké hliníkové fólie a byly naskládány (sendvič) do hliníkové tuby, která byla zaletována a umístěna do příslušného kanálu na reaktoru.

Prvky (viz Tab. 21) ve studovaném materiálu byly analyzovány krátkodobým (30 s.) a dlouhodobým (2 hod.) ozařováním v reaktorovém spektru neutronů. Vymírací a měřicí doby byly zvoleny tak, aby bylo možno stanovit co největší počet prvků s co nejmenší nejistotou. Při krátkodobém ozařování na potrubní poště (laboratoř ÚJF u reaktoru LVR-15) byla doba vymírání i měření stejná - 12 minut. Při dlouhodobém ozařování byly 4. den po ozáření měřeny v 1. měření vzorky a referenční materiály po dobu 40 minut, multielementní standardy prvků byly měřeny 20 minut. Další - 2. měření probíhalo 10–12. den po ozáření, v režimu 2 hodiny pro vzorky a referenční materiály a pro standardy 1 hodinu. V tabulce jsou rovněž uvedeny jaderné parametry použitých radionuklidů.

Tab. 21 Jaderné reakce a parametry analytických radionuklidů při studiu prvků metodou INAA (Blaauw, 1996; Řanda et al., 1978)

Prvek	Jaderná reakce	Poločas přeměny, $T_{1/2}$	Hlavní energie záření E_γ (keV)	Terčové zastoupení (%)	Doba ozařová ní
V	$^{51}\text{V} (n,\gamma) ^{52}\text{V}$	3,75 min	1434,1	100	30 s
Cr	$^{50}\text{Cr} (n,\gamma) ^{51}\text{Cr}$	27,7 d	320,1	9,83	2 h
Co	$^{59}\text{Co} (n,\gamma) ^{60}\text{Co}$	5,271 y	1173,24; 1332,5	99,9; 100	2 h
Ni	$^{58}\text{Ni} (n,p) ^{58}\text{Ni}$	70,916 d	810,8	99,4	2 h
Cu	$^{63}\text{Cu} (n,\gamma) ^{64}\text{Cu}$	12,701 h	511	37,9	2 h

Zn	$^{64}\text{Zn} (n,\gamma) ^{65}\text{Zn}$	244,1 d	1115,5	50,8	2 h
As	$^{75}\text{As} (n,\gamma) ^{76}\text{As}$	1,097 d	559,1	45,0	2 h
Br	$^{81}\text{Br} (n,\gamma) ^{82}\text{Br}$	1,471 d	554,4; 776,5	70,4; 83,2	2 h
Mo	$^{98}\text{Mo} (n,\gamma) ^{99}\text{Mo}$	2,748 d	140,5	4,40	2 h
Cd	$^{114}\text{Cd} (n,\gamma) ^{115}\text{Cd}$	2,228 d	527,9	27,5	2 h
W	$^{186}\text{W} (n,\gamma) ^{186}\text{W}$	23,9 h	479,53; 685,74	21,0; 26,4	2 h
Sc ⁽¹⁾	$^{45}\text{Sc} (n,\gamma) ^{46}\text{Sc}$	83,83 d	889,23	100	2 h
Hf ⁽¹⁾	$^{180}\text{Hf} (n,\gamma) ^{181}\text{Hf}$	42,39 d	482,0	80,6	2 h

⁽¹⁾ terigenní prvek, není rizikovým prvkem dle zákona

9.4.2 Aktivace fotony z mikrotronu (IPAA)

Vzorky půd, referenční materiály, standardy a měděné monitory byly v otočné „věrtušce“ ozařovány na mikrotronu vysokoenergetickými fotony v režimu dlouhodobého ozařování 7 hodin, při E_γ - 21 MeV a středním proudem 10 μA . Monitory fotonové dávky byly umístěny do věrtušky nepravidelně, aby bylo možné ověřit pravidelnost jejího otáčení při ozařování. Po ozáření byly vzorky převezeny k měření do laboratoří ÚJF. Vzorky půd a referenční materiály byly měřeny 40 minut a další den 1 hodinu a monoelementní standardy prvků 10 minut. V tabulce 22 jsou uvedeny jaderné parametry použitých radionuklidů.

Tab. 22 Studované produkty fotojaderných reakcí (γ, n) (Řanda a Kreisinger, 1983)

Prvek	Jaderná reakce	Poločas přeměny, $T_{1/2}$	Analytická linka E_γ (keV)	Prahová energie (MeV)	Izotopické zast. terče θ (%)
Cr	$^{52}\text{Cr} (\gamma,n) ^{51}\text{Cr}$	27,7 d	320,1	12,03	83,7
Ni	$^{58}\text{Ni} (\gamma,n) ^{57}\text{Ni}$	36 h	1377,6	12,20	67,8
Pb	$^{204}\text{Pb} (\gamma,n) ^{203}\text{Pb}$	52,1 h	279,2	8,24	1,4

9.5 Spektrometrické měření záření γ

Aktivita indukovaných radionuklidů byla měřena gama-spektrometricky s využitím několika koaxiálních polovodičových HPGe detektorů (High Purity Ge – HPGe), jejichž relativní účinnost byla v rozmezí 53–78 % a energetická rozlišovací schopnost FWHM v rozmezí 1,75–1,85 keV (oba parametry pro záření γ radionuklidu ^{60}Co o energii 1332,5 keV). Detektory byly spojeny lineární elektronikou s gama-spektrometrickým systémem Canberra Genie 2000 (USA). Současně se vzorky a referenčními materiály byly ozařovány a měřeny ve stejných podmínkách standardy stanovených prvků a příslušné kovové monitory toku neutronů - železné a fotonů - měděné.

9.6 Měření rtuti pomocí AMA 254

9.6.1 Popis přístroje a účel

Advanced mercury analyzer 254 je jednoúčelový atomový absorbní spektrofotometr pro stanovení rtuti. Je určen pro přímé stanovení rtuti v pevných a kapalných vzorcích. Využitím techniky generování par kovové rtuti s následným zachycením na zlatém amalgamátoru se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti zachycení (Altec s.ro., 2002).

9.6.2 Metodika

Potřeby:

Vzorky půd, laboratorní váha KERN 440-53N, lžička, dávkovací lodička, referenční materiál Rye Grass s certifikovanou hodnotou.

Postup:

Před samotným měřením vzorků byl přístroj vyčištěn funkcí Clean a 3x byl změřen slepý vzorek (dávkovací lodička byla prázdná), těmito procesy byl přístroj vyčištěn a bylo provedeno ověření funkčnosti. Robustnost výsledků byla ověřena analýzou referenčního materiálu Rye Grass, který byl rovněž analyzován a jehož stanovené hodnoty byly téměř

shodné s naměřenými hodnotami. Bylo odváženo přibližně 40–60 mg vzorku a nadávkováno do dávkovací lodičky. U vzorku M_6 byla navážka snížena na 30 mg kvůli velké koncentraci rtuti ve vzorku. Obsah rtuti v každém vzorku byl měřen detektorem (křemíkovou UV diodou) 3x po dobu 3–4 min a z toho byl spočten průměr. Z důvodu velmi podobných výsledků u obou frakcí, ověřených podle prvních dvou vzorků, byla měřena pouze frakce 1 (síta 0,1 cm).

9.7 Stanovení aktivní půdní reakce vzorků

9.7.1 Metodika

Potřeby:

laboratorní váhy KERN 440-53N, mikrovlnka, kádinka (50 ml) - 2 ks/vzorek, odměrný válec, skleněná tyčinka, lžička, pH metr s kombinovanou elektrodou, destilovaná voda (DEMI)

Postup:

Do 50 ml kádinky se navážilo 10 g na vzduchu vyschlé jemnozeme (vzorky M_1 , M_5 , M_{10} , M_{15} , požadový vzorek 1 - jemná frakce) a přidalo se 25 ml destilované vody (DEMI), která se před tím nechala 5 minut povařit a vychladnout z důvodu odstranění CO_2 . Suspenze se 5 minut míchala skleněnou tyčinkou a poté se nechala 2 hodiny extrahovat ve třepačce. Norma připouští rozsah doby extrakce od 2 do 24 hodin. Poté byl vzorek přefiltrován s použitím skládacího filtru a vzniklý filtrát byl změřen pH-metrem, výsledná hodnota byla zapsána. Postup a potřeby jsou zaznamenány na obrázcích 13–16.



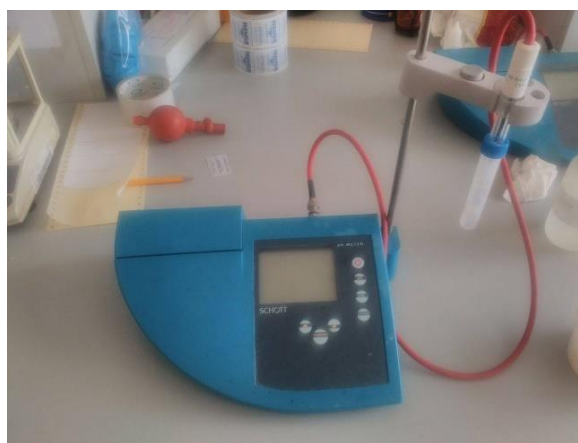
Obr. 13 Připravené vzorky půdních roztoků



Obr. 14 Vzorky půd ve třepačce



Obr. 15 Filtrování půdního roztoku



Obr. 16 pH metr

10. VÝSLEDKY

10.1 Výsledky toxických prvků ve vzorcích půd, stanovené metodami INAA a IPAA

Prvky v půdních vzorcích M_1 – M_{16} byly stanoveny pomocí INAA a IPAA.

Jak je uvedeno výše, vzorky M_9 a M_{13} byly v průběhu přípravy vzorků znehodnoceny, a tak analyzovány nebyly. Obsah prvků v odběrových lokalitách byl graficky porovnáván s preventivní hodnotou pro běžné půdy, danou vyhláškou č. 153/2016 Sb, s přirozeným obsahem prvků v zemské kůře a s hodnotou vzorku pozadí. Pro kontrolu kvality metod INAA a IPAA byly studované prvky stanoveny rovněž v referenčních materiálech a porovnány s jejich certifikovanými hodnotami. Zdrojové tabulky k jednotlivým prvkům s vypočítanými nejistotami jsou uvedeny v Příloze 7.

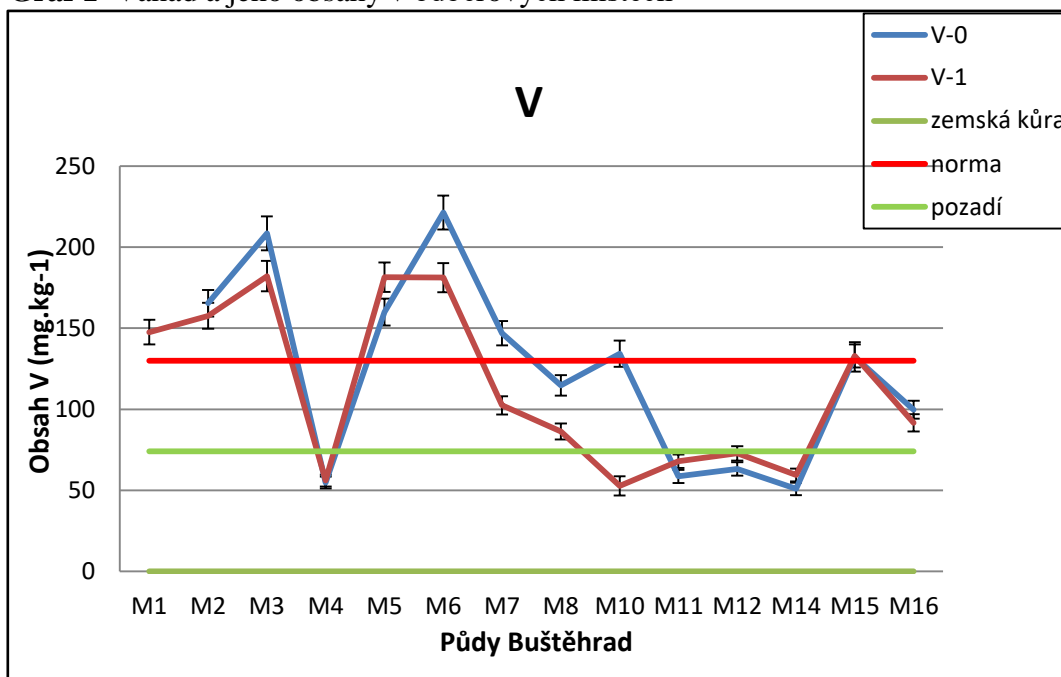
10.1.1 Vanad

Vanad byl stanoven pomocí krátkodobé INAA, v obou frakcích půd (viz Graf 1). Jako V-0 je označena nejjemnější frakce vzorku, která byla přesítována do misky, přepad přes síto 0,1 cm a V-1 označuje hrubší frakci a přepad přes síto 0,25 cm.

Chybové úsečky udávají rozšířenou ($k=2$) kombinovanou nejistotu (U), danou statistikou měření aktivity a nejistotou z dalších zdrojů (vážení, fluktuace ozařovací a měřicí geometrie, aj.), odhadnutou úhrnem na 2 %. Chybové úsečky a způsob značení vzorků (V-0, V-1) je uveden stejně u všech vzorků. U vzorku M_1 a jeho jemnější frakce ($M_{1/0}$) nebylo dostatečné množství vzorku k analýze, a tak u tohoto vzorku a této frakce vanad stanoven nebyl.

Kromě M_4 , M_8 , M_{11} , M_{14} a M_{16} ($\pm 54,73$ – $99,68 \text{ mg.kg}^{-1}$) byly všechny hodnoty nad limitem stanoveným legislativou (130 mg.kg^{-1}). V tabulce 23 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu vanadu ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 1 Vanad a jeho obsahy v odběrových místech



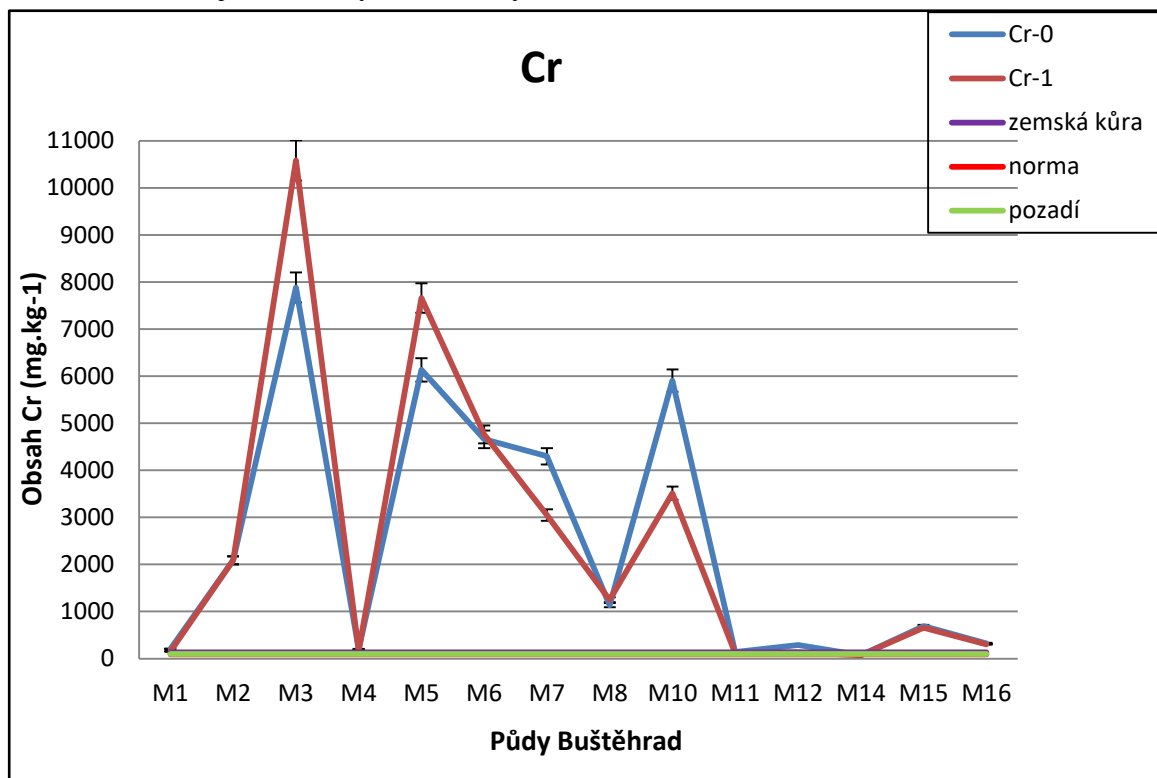
Tab. 23 Porovnání referenčních obsahů vanadu v referenčních materiálech a při analýze

Vanad	RM 8704 (mg.kg ⁻¹ ± U)	SRM 2711 (mg.kg ⁻¹ ± U)
Certifikovaná hodnota	94,6 ± 4,0	81,6 ± 2,9
Hodnota stanovená	92,81 ± 5,09	84,74 ± 4,98

10.1.2 Chrom

Chrom (viz Graf 2) byl stanoven pomocí IPAA v obou frakcích půd. Ve všech odběrových lokalitách, kromě M₁₄, byl zjištěn v nadlimitních koncentracích (norma 90 mg.kg⁻¹ Cr). V lokalitě M₃ jeho koncentrace dosahovaly dokonce cca 10 582 mg.kg⁻¹. I vzorek pozadí byl v tomto případě nadlimitní, tj cca 99,30 mg.kg⁻¹. V tabulce 24 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu chromu ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 2 Chrom a jeho obsahy v odběrových místech



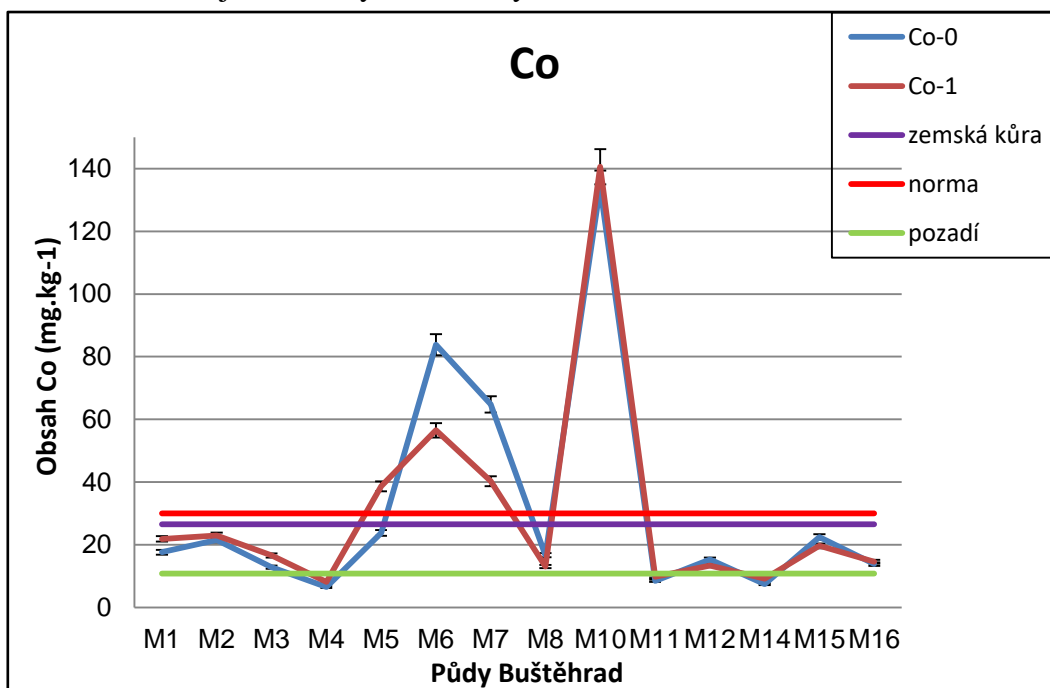
Tab. 24 Porovnání referenčních obsahů chromu v referenčních materiálech a při analýze

Chrom	RM 8704 (mg.kg ⁻¹)	SRM 2711 (mg.kg ⁻¹ ± U)	RM GSN (mg.kg ⁻¹ ± U)
Certifikovaná hodnota	121,9 ± 3,8	47 (informativní)	55 ± 4
Hodnota stanovená	121,42 ± 5,02	47,38 ± 2,06	60,93 ± 2,49

10.1.3 Kobalt

Kobalt (viz Graf 3) byl opět stanoven metodou INAA a byl nadlimitní (preventivní hodnota 30 mg.kg^{-1}) v lokalitách M₆, M₇ a kritická byla lokalita M₁₀ (cca $140,61 \text{ mg.kg}^{-1}$). V tomto případě byl požadový vzorek pod úrovní normy. V tabulce 25 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu kobaltu ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 3 Kobalt a jeho obsahy v odběrových místech



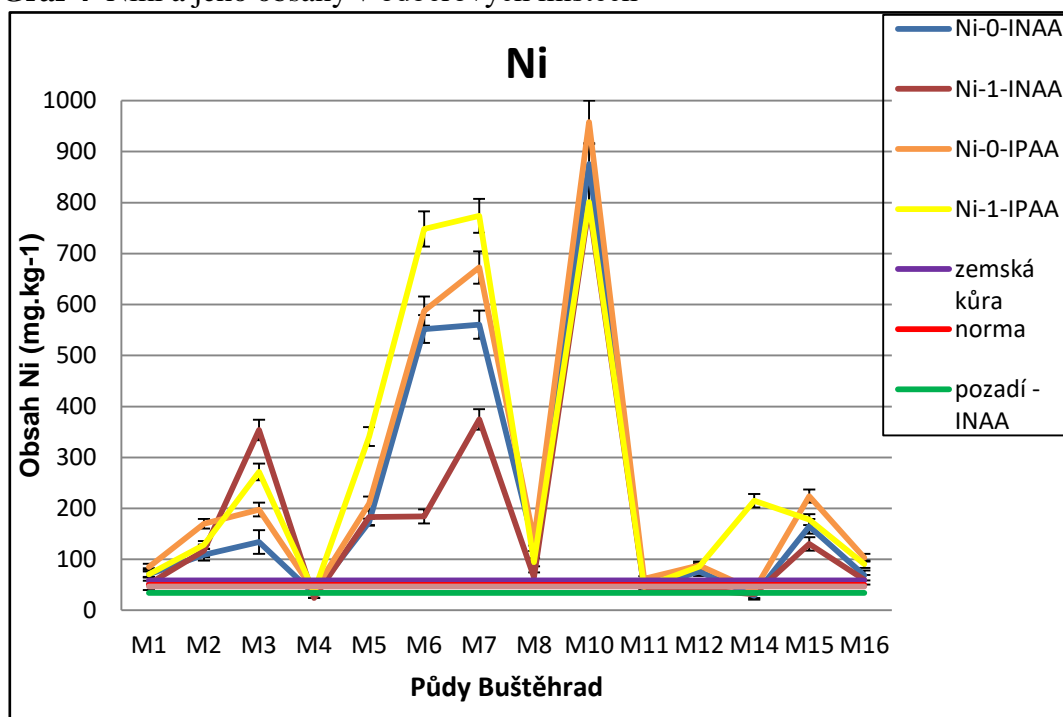
Tab. 25 Porovnání referenčních obsahů kobaltu v referenčních materiálech a při analýze

Kobalt	RM 8704 (mg.kg ⁻¹)	SRM 2711 (mg.kg ⁻¹ ± U)	RM GSN (mg.kg ⁻¹ ± U)
Certifikovaná hodnota	13,57 ± 0,43	10 (informativní)	65 ± 4
Hodnota stanovená	13,29 ± 0,54	9,5814 ± 0,39	64,6 ± 2,59

10.1.4 Nikl

Nikl (viz Graf 4) byl stanoven oběma metodami INAA i IPAA, téměř všechny lokality vykazovaly nadlimitní koncentrace, kromě lokalit M₄, M₁₁, M₁₄ a jedna frakce M₁₂, ale to jen u metody INAA. Některé lokality vykazovaly vysoce nadlimitní koncentrace (preventivní hodnota 50 mg.kg⁻¹) a např. M₁₀ (cca 875 mg.kg⁻¹ – INAA, cca 958 mg.kg⁻¹ - IPAA). Pro stanovení niklu byla jako výhodnější zjištěna metoda IPAA. V tabulce 26 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu niklu ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 4 Nikl a jeho obsahy v odběrových místech



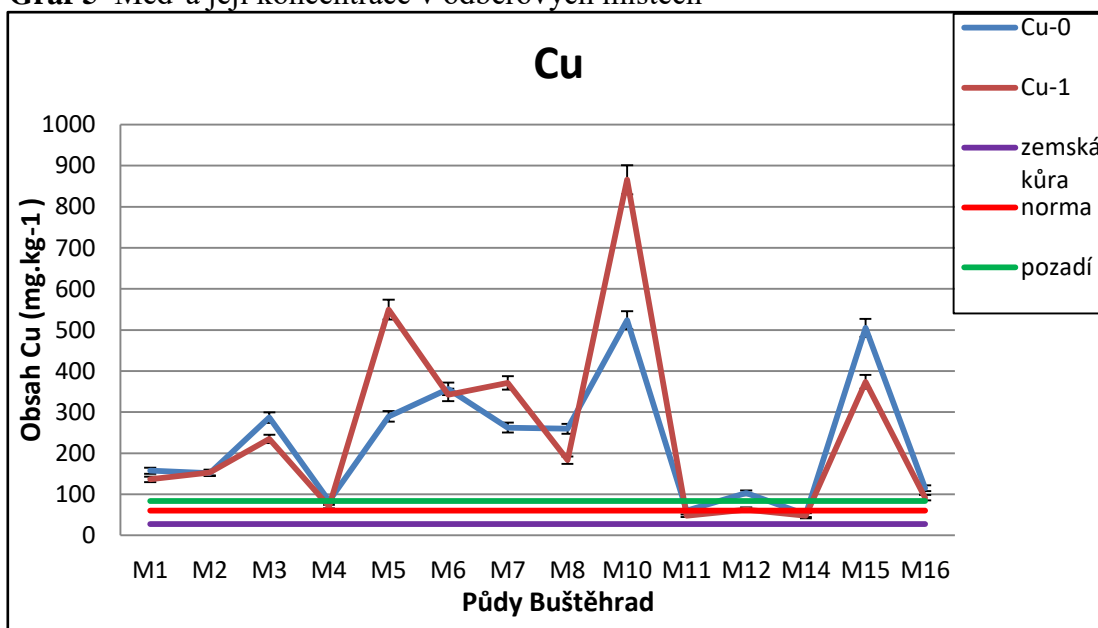
Tab. 26 Porovnání referenčních obsahů niklu v referenčních materiálech a při analýzách

Nikl	RM 8704 (mg.kg ⁻¹) INAA	RM 8704 (mg.kg ⁻¹ ± U) IPAA	SRM 2711 (mg.kg ⁻¹ ± U) IPAA
Certifikovaná hodnota	42,9 ± 3,7	42,9 ± 3,7	20,6 ± 1,1
Hodnota stanovená	50,72 ± 10,64	50,7 ± 5,79	25,33 ± 4,72

10.1.5 Měď

Měď (viz Graf 5) byla stanovena metodou INAA. Její koncentrace byly téměř ve všech odběrových místech vysoce nad limitem (preventivní hodnota 60 mg.kg^{-1}) kromě odběrových míst M_{11} a M_{14} . Kritická byla opět lokalita M_{10} (cca $865,86 \text{ mg.kg}^{-1}$). Vzorke pozadí byly v tomto případě nad preventivní hodnotou pro běžné půdy (pozadí cca $83,22 \text{ mg.kg}^{-1}$; preventivní hodnota 60 mg.kg^{-1}). V tabulce 27 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu mědi ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 5 Měď a její koncentrace v odběrových místech



Tab. 27 Porovnání referenčních obsahů mědi v referenčních materiálech a při analýze

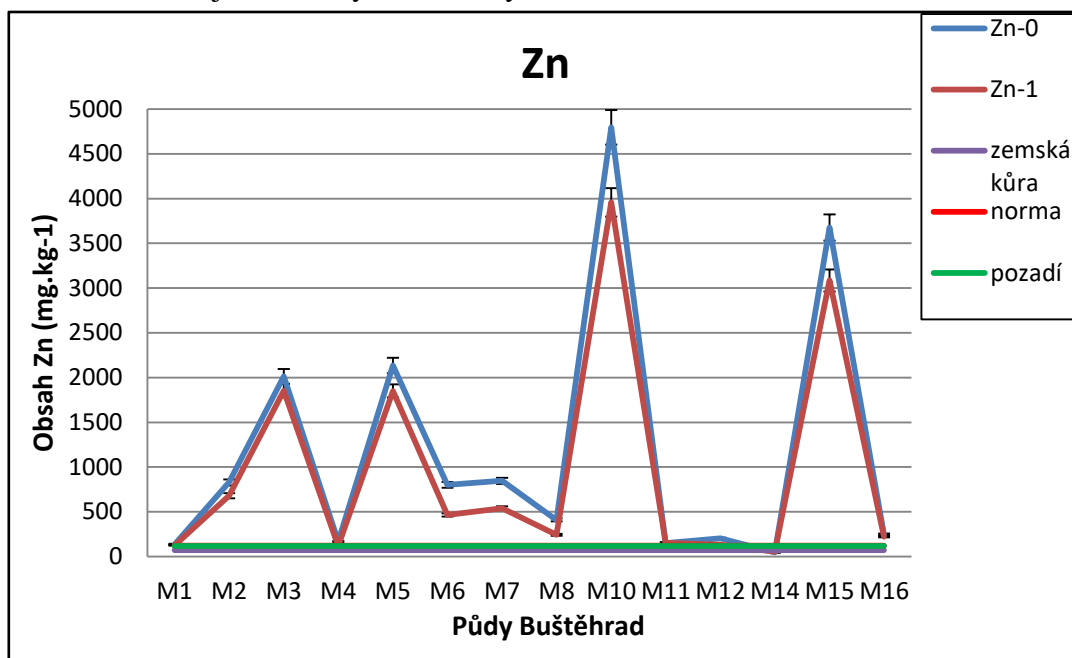
Měď	SRM 2711 ($\text{mg.kg}^{-1} \pm U$)
Certifikovaná hodnota	114 ± 2
Hodnota stanovená	$140,13 \pm 8,91$

10.1.6 Zinek

Zinek (viz Graf 6) byl téměř ve všech lokalitách nadlimitní (preventivní hodnota 120 mg.kg^{-1}) kromě lokality M_{14} ($M_{14/0}$ cca $46,19$ a $M_{14/1}$ cca $53,43 \text{ mg.kg}^{-1}$), v některých

lokalitych dokonce vysoce nadlimitní ($M_{10} \pm 4795 \text{ mg.kg}^{-1}$). V tabulce 28 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu zinku ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 6 Zinek a jeho obsahy v odběrových místech



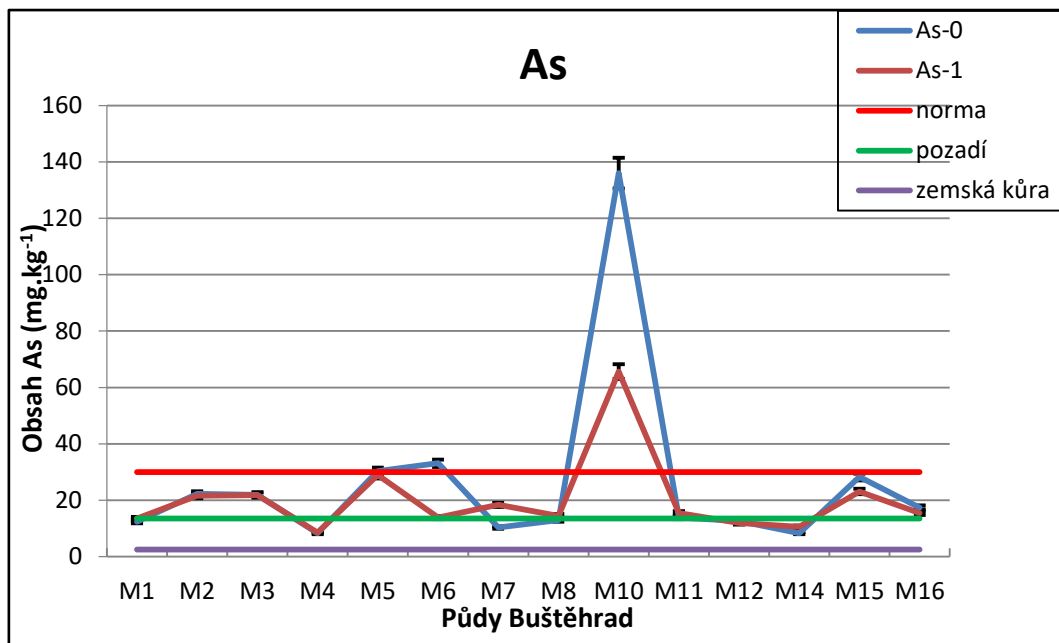
Tab. 28 Porovnání referenčních obsahů zinku v referenčních materiálech a při analýze

Zinek	RM 8704 (mg.kg ⁻¹ ± U)	SRM 2711 (mg.kg ⁻¹ ± U)	RM GSN (mg.kg ⁻¹ ± U)
Certifikovaná hodnota	408 ± 15	350,4 ± 4,8	48 ± 3,3
Hodnota stanovená	384,4 ± 15,69	339,32 ± 13,87	46,62 ± 2,33

10.1.7 Arsen

Arsen (viz Graf 7) byl stanoven pomocí INAA. Arsen byl ve většině případů pod mezemi normy (30 mg.kg⁻¹), nadlimitní byl pouze v lokalitě M₁₀ a mírně v lokalitě M₆ (M₆₀ cca 33,12 mg.kg⁻¹). V tabulce 29 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu arsenu ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 7 Arsen a jeho obsahy v odběrových místech

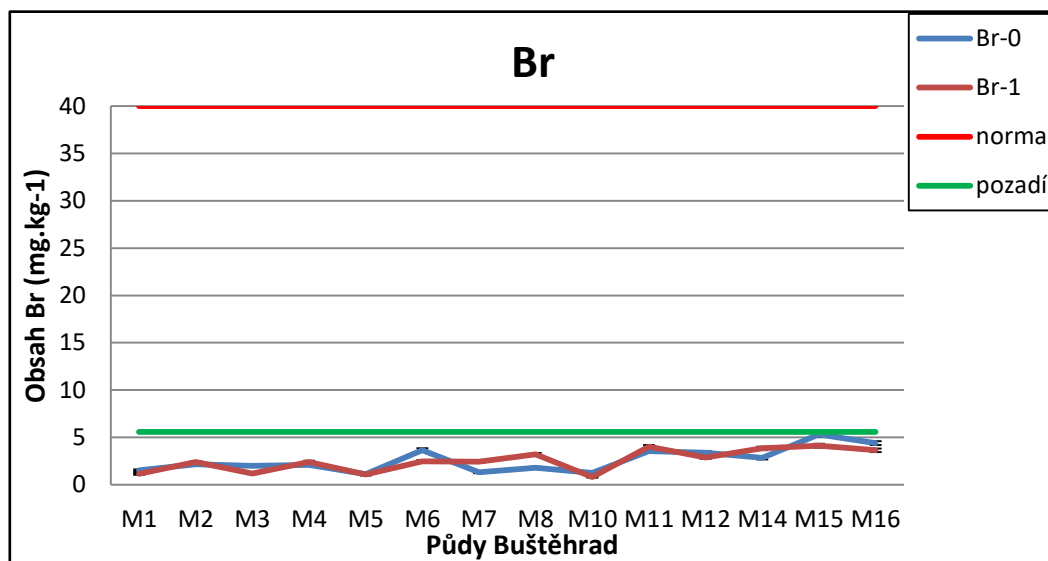


Tab. 29 Porovnání referenčních obsahů arsenu v referenčních materiálech a při analýze

Arsen	SRM 2711 (mg.kg ⁻¹ ± U)	RM GSN (mg.kg ⁻¹ ± U)
Certifikovaná hodnota	105 ± 8	1,6 ± 0,3
Hodnota stanovená	99,14 ± 4,02	1,34 ± 0,17

10.1.8 Brom

Brom (viz Graf 8) byl měřen pomocí INAA. Brom byl jako jediný prvek ve všech odběrových místech pod limitem stanoveným legislativou. Jeho koncentrace se pohybovaly v rozmezí cca 1,24–5,31 mg.kg⁻¹ (preventivní hodnota 40 mg.kg⁻¹). V tabulce 30 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu bromu ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 8 Brom a jeho obsahy v odběrových místech**Tab. 30** Porovnání referenčních obsahů bromu v referenčních materiálech a při analýze

Brom	SRM 2711 (mg.kg ⁻¹ ± U)
Certifikovaná hodnota	5 (informativní hodnota)
Hodnota stanovená	4,77 ± 0,28

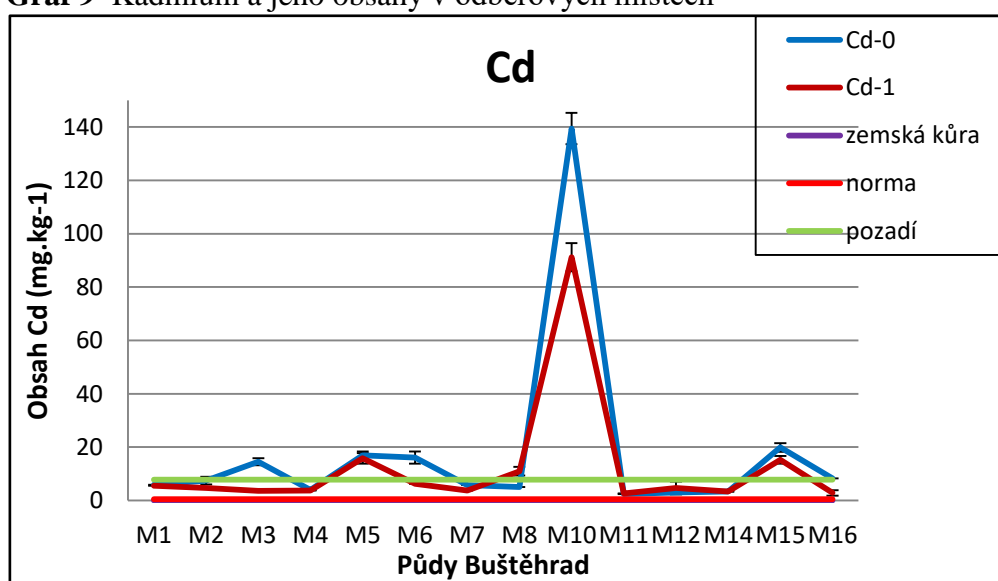
10.1.9 Molybden

Molybden byl v 5 odběrových místech pod mezí detekce (M₁, M₃, M₄, M₅, M₈) a v ostatních místech byly naměřené určité koncentrace tohoto prvku. Meze detekce se pohybovaly v rozmezí 3,89 mg.kg⁻¹ až do 29,85 mg.kg⁻¹. Koncentrace v ostatních odběrových místech se pohybovaly v rozmezí cca 1,39–85,94 mg.kg⁻¹ - M₁₀. Hodnota pozadí se pohybovala okolo 4,52 mg.kg⁻¹. Jelikož molybden není uveden v současné normě pro preventivní obsah prvků v půdách a téměř v polovině odběrných míst byl pod mezí detekce, není možné jeho porovnání se současnou normou. Jediné možné porovnání u naměřených koncentrací je s pozadřovou hodnotou.

10.1.10 Kadmium

Kadmium (viz Graf 9) bylo v sedmi odběrových místech pod mezí detekce a pod mezí detekce byly i jednotlivé frakce některých odběrových míst (M_1 , $M_{2/1}$, $M_{3/1}$, M_4 , $M_{6/1}$, M_7 , $M_{8/0}$, M_{11} , $M_{12/0}$, M_{14} , $M_{16/0}$), ale u ostatních lokalit byly naměřené koncentrace kadmia velmi nadlimitní, kritická byla opět lokalita M_{10} (preventivní hodnota $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$; M_{10} cca 139 mg.kg^{-1}). Do grafu byly u určitých vzorků a jejich frakcí vneseny meze detekce. V tabulce 31 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu kadmia ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 9 Kadmium a jeho obsahy v odběrových místech



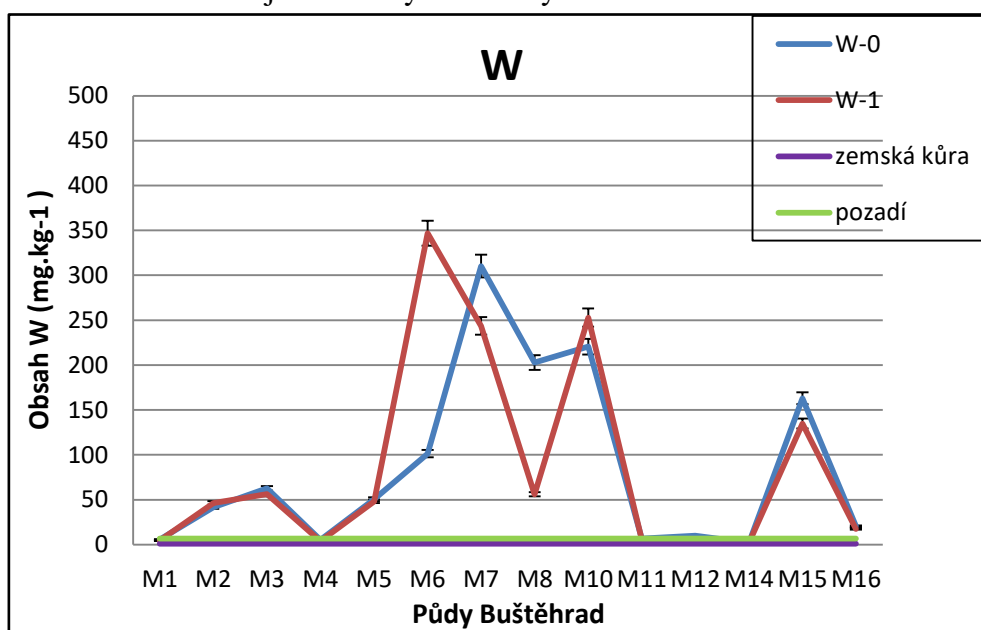
Tab. 31 Porovnání referenčních obsahů kadmia v referenčních materiálech a při analýze

Kadmium	SRM 2711 ($\text{mg.kg}^{-1} \pm U$)
Certifikovaná hodnota	$41,7 \pm 0,25$
Hodnota stanovená	$38,78 \pm 2,35$

10.1.11 Wolfram

Wolfram (viz Graf 10) jako těžký kov byl metodou INAA v půdách stanoven navíc. V normě sice uveden není, ale byl detekován ve všech vzorcích. Jeho hladiny v odběrových lokalitách byly vyšší oproti vzorku pozadí u devíti vzorků ze čtrnácti, nejrizikovější byly lokality M₆–M₁₀ (cca 101,2–346,15 mg.kg⁻¹). U použitých certifikovaných materiálu není pro wolfram uvedená referenční hodnota, a proto nelze hodnoty v referenčních materiálech porovnat.

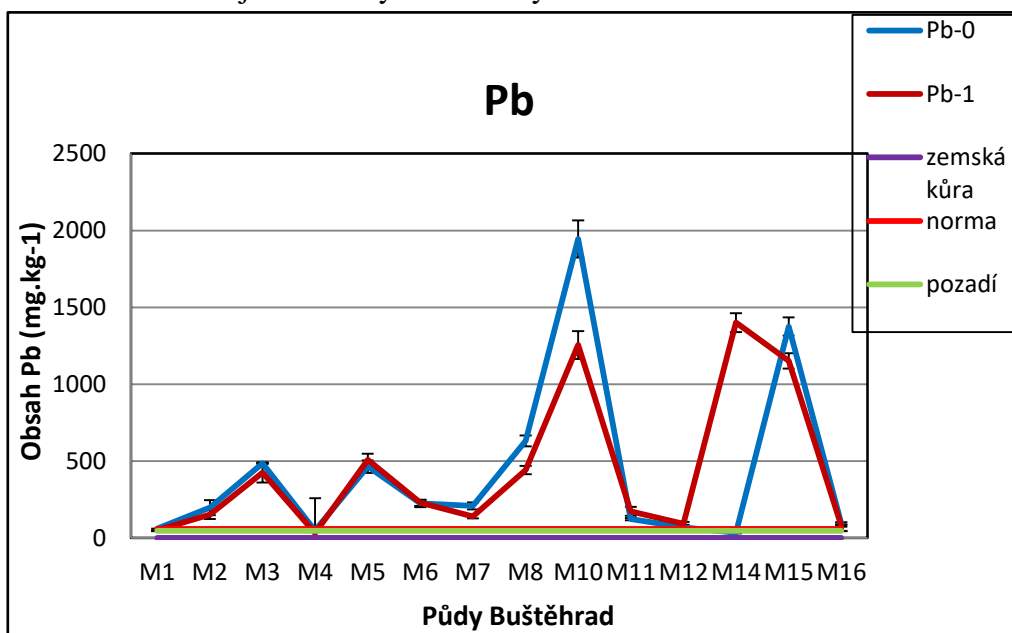
Graf 10 Wolfram a jeho obsahy v odběrných místech



10.1.12 Olovo

Hodnotami olova (viz Graf 11) byla norma překročena u 12 lokalit ze 14. Hodnoty nebyly nadlimitní u lokalit M₁ a M₄, ale kritická koncentrace byla opět u odběrového místa M₁₀ (cca 1944,9 mg.kg⁻¹; preventivní hodnota 60 mg.kg⁻¹). V tabulce 32 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu olova ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 11 Olovo a jeho obsahy v odběrových místech



Tab. 32 Porovnání referenčních obsahů olova v referenčních materiálech a při analýze

Olovo	RM 8704 (mg.kg ⁻¹ ± U)	SRM GSN (mg.kg ⁻¹ ± U)
Certifikovaná hodnota	150 ± 17	1162 ± 31
Hodnota stanovená	157,5 ± 15,22	1263,5 ± 55,7

10.2 Vyhodnocení měření rtuti pomocí analyzátoru rtuti (AMA 254)

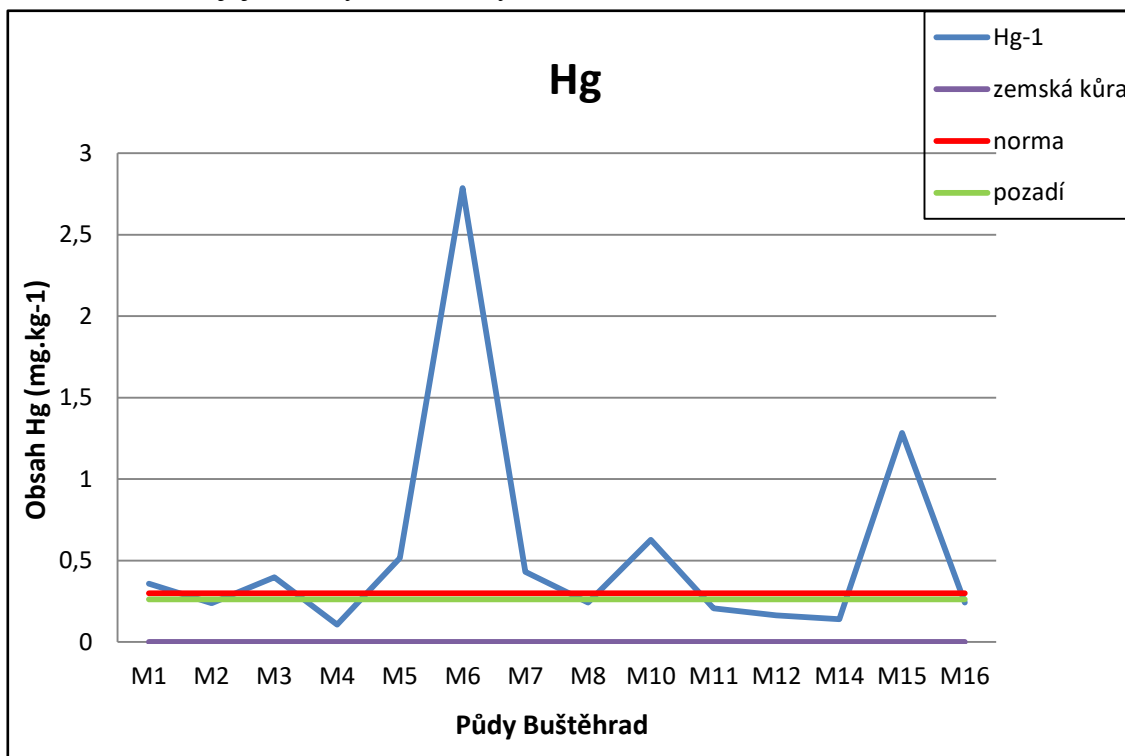
10.2.1 Rtuť

Rtuť (viz Graf 12) byla stanovována AMA 254 a spolehlivost této metody byla prověřena na referenčním materiálu. Rtuť byla v polovině odběrových míst (M₂, M₄, M₈, M₁₁, M₁₂, M₁₄, M₁₆) pod limitem stanoveným legislativou (preventivní hodnota 0,3 mg.kg⁻¹). Naopak kritické koncentrace byly stanoveny u lokalit M₁₀, M₁₅ a hlavně lokalita M₆ (cca 2,79 mg.kg⁻¹), která přesahovala až čtyřnásobně normu. U tohoto vzorku musela být snížena navážka na 30 mg v důsledku zahlcení amalgamátoru množstvím rtuti při vyšší navážce.

U rtuti nebyly počítány rozšířené kombinované nejistoty, je předpokládáno, že se výsledné hodnoty mohou lišit v rámci směrodatné odchylky, která odpovídá cca 0,71 mg.kg⁻¹.

V tabulce 33 je uvedeno porovnání zjištěného obsahu rtuti ve vzorcích referenčních materiálů s jejich certifikovanými hodnotami.

Graf 12 Rtuť a její obsahy v odběrových místech



Tab. 33 Porovnání referenčních obsahů rtuti v referenčním materiálu a při analýze

Rtuť	RM Rye Grass (mg.kg ⁻¹)
Certifikovaná hodnota	0,025 (informativní)
Hodnota stanovená	cca 0,019

10.3 Vyhodnocení půdní reakce vzorků

U pěti vybraných vzorků půd bylo pH vyhodnoceno jako mírně alkalické (viz Tab. 34).

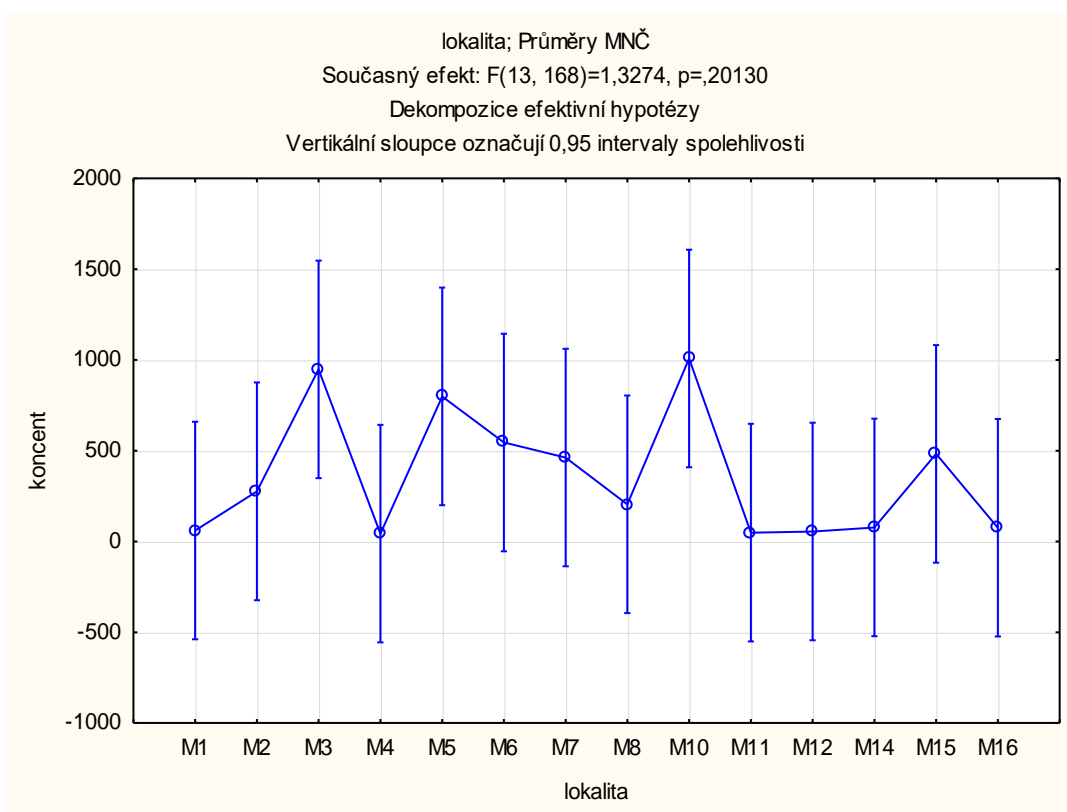
Tab. 34 Vyhodnocení půdní reakce

Vzorek	Navážka (g)	pH
M ₁	10,05	7,96
M ₅	10,031	7,68
M ₁₀	10,065	7,68
M ₁₅	10,040	7,85
Pozadí 1	10,041	7,41

10.4 Statistické vyhodnocení

Z obou frakcí půd byly v daných lokalitách/odběrových místech vypočteny průměry z koncentrací stanovených prvků. Tyto průměry byly vsazeny do tabulky a vztaheny k jednotlivým lokalitám. Všechny 14 odběrových míst (M₁–M₁₆ mimo M₉ a M₁₃) a jejich obsahy prvků (průměry) byly hodnoceny pomocí jednofaktorové ANOVY, analýzy rozptylu, kde byl zjišťován statisticky průkazný rozdíl mezi jednotlivými lokalitami a jejich koncentracemi prvků. Rozdíly byly hodnoceny na hladině významnosti p a s pravděpodobností 95 %. Výsledek analýzy rozptylu je uveden v Grafu 13 a Tab. 35.

Graf 13 Koncentrace prvků v jednotlivých lokalitách (STATISTICA 12)



Tab. 35 Vyhodnocení analýzy rozptylu (ANOVA) (STATISTICA 12)

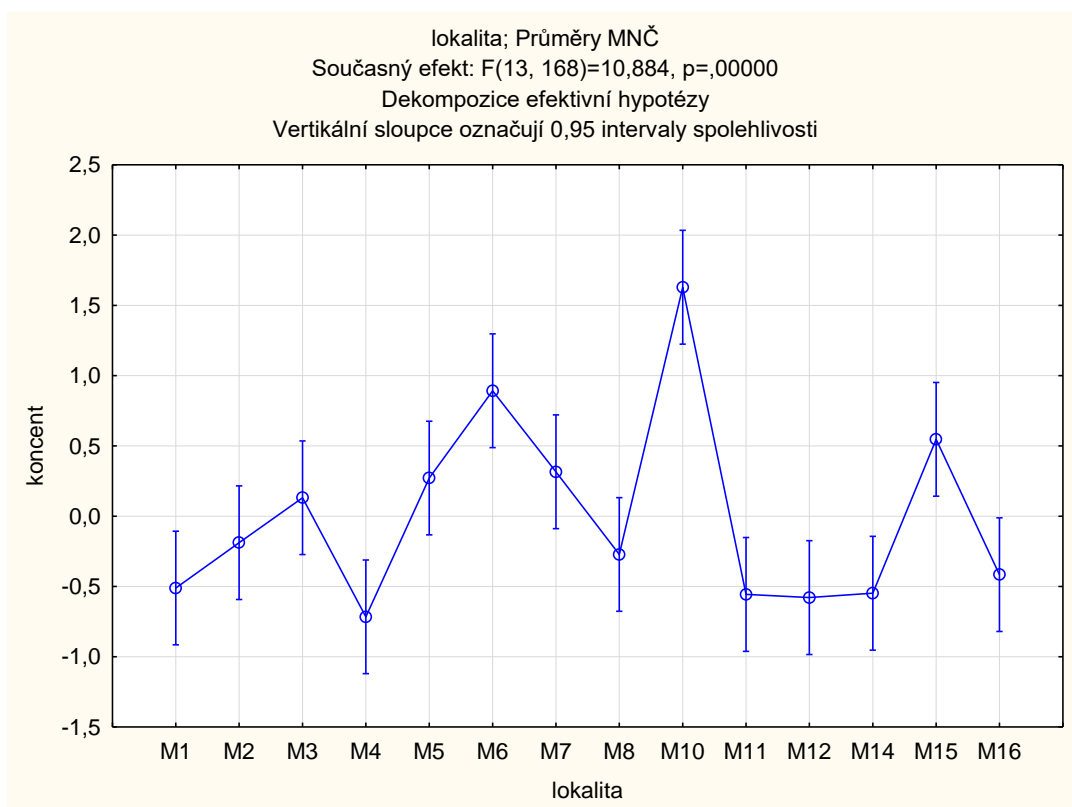
Efekt	Jednorozměrné testy významnosti pro koncent (tabulky statistika) Sigma-omezená parametrizace Dekompozice efektivní hypotézy				
	SČ	Stupně volnosti	PČ	F	p
Abs. člen	24032122	1	24032122	20,05511	0,000014
lokalita	20678919	13	1590686	1,32745	0,201304
Chyba	201315120	168	1198304		

Kvůli velmi vysokému rozptylu koncentrací program STATISTICA 12 vyhodnotil, že mezi jednotlivými lokalitami neexistuje statisticky významný rozdíl s 95% pravděpodobností a na hladině významnosti p (v řádku lokalita je $p > 0,05 - 0,20$) (viz Tab. 35).

Protože z Grafu 13 je zřejmé, že mezi jednotlivými lokalitami je rozdíl, byla provedena standardizace dat směrodatnou odchylkou podle vzorce $Z = \frac{x - \bar{x}}{s}$, aby byly

hodnoty statisticky vyrovnané, ale aby zároveň byl vidět rozdíl. Hodnoty byly statisticky odlehle (Cr cca 10 582 mg.kg⁻¹, Br cca 1,09 mg.kg⁻¹), a proto měly velmi vysoké chybové úsečky, v důsledku toho byla standardizace dat nutná pro lepší statistické vyhodnocení. Po standardizaci dat (viz Graf 14) už je na grafu viditelné menší % chyb a zároveň jsou velmi dobře vidět rozdíly mezi odběrovými místy.

Graf 14 Rozdíly mezi jednotlivými lokalitami po standardizaci dat (STATISTICA 12)



Tab. 36 Vyhodnocení ANOVY po standardizaci dat (STATISTICA 12)

Jednorozměrné testy významnosti pro koncent (tabulky statistika) Sigma-omezená parametrizace Dekompozice efektivní hypotézy					
	SČ	Stupně volnosti	PČ	F	p
Efekt					
Abs. člen	0,00000	1	0,000000	0,00000	1,000000
lokality	77,26279	13	5,943291	10,88406	0,000000
Chyba	91,73715	168	0,546054		

Podle programu STATISTICA 12 existuje mezi soubory statisticky významný rozdíl s 95% pravděpodobností a na hladině významnosti p ($p < 0,05$ - druhý řádek lokalita – $p = 0,000000$) (viz tabulka 36). Pokud existuje mezi soubory statisticky významný rozdíl, následuje Sheffeho test, na kterém je naznačeno, přesně mezi kterými lokalitami existuje statisticky významný rozdíl. Podle tabulky v kapitole Přílohy (Příloha 4) je pravděpodobné, že je statisticky významný rozdíl mezi lokalitou M_{10} ($p < 0,05$) a 9 odběrovými místy ($M_1, M_2, M_3, M_4, M_8, M_{11}, M_{12}, M_{14}, M_{16}$) kromě lokalit: M_5, M_6 a M_7 . Tyto tři lokality jsou vzhledem k odběrovému místu M_{10} statisticky vyrovnané a není mezi nimi statisticky významný rozdíl. Dále je statisticky významný rozdíl mezi lokalitou M_6 a lokalitami M_4, M_{11}, M_{12} a M_{14} ($p < 0,05$).

11. DISKUZE

11.1 Zhodnocení obsahu prvků ve vzorcích, v odběrových místech, jejich mobility v půdě a spolehlivosti výsledků

Jak je uvedeno výše, obsahy toxických/rizikových prvků v půdách odebraných na Buštěhradské haldě byly porovnávány s normou 153/2016 Sb., která stanovuje obsah prvku v extraktu lučavkou královskou (viz Příloha 5). Dále s obsahem prvků v zemské kůře dle Rudnika (2003) a s pozadovými hodnotami prvků v půdách, stanovenými ze stejné, ale nekontaminované oblasti. Půdní reakce vzorků byla vyhodnocena jako mírně alkalická, což je výhoda z hlediska snížené mobility většiny rizikových prvků v alkalických půdách. Jak uvádí literární zdroje Kabata-Pendias (2010); Masscheleyn et al. (1991); Wuana a Okieimen (2011); Alloway (2003); Barceloux, (1999); Makovnicková et al (2006) většina prvků je více pohyblivá v prostředí kyselém.

Běžné obsahy vanadu se v celosvětovém průměru pohybují cca okolo 129 mg.kg⁻¹ (Kabata-Penidas, 2010). Podle Němečka (2002) se ale obsahy vanadu v půdách pohybují v rozmezí 5–10 mg.kg⁻¹. Obě hodnoty byly překročeny a norma (130 mg.kg⁻¹) byla překročena v 8 odběrových místech. Speciační analýza nebyla provedena, a tak nelze konstatovat, jaká forma vanadu se v Buštěhradské haldě nachází a jak se tato forma bude v půdním prostředí pohybovat. Podle Kabaty-Pendias (2010) se vanadylový kationt, který se v půdě objevuje nejčastěji, pohybuje nejlépe v kyselém prostředí, ale vanadany a vanadičnany jsou zase mnohem více mobilní v alkalických a neutrálních podmínkách. Pokud by byl vanad převážně ve formě vanadylového kationtu, jeho mobilita by byla nízká. Obsahy vanadu v jednotlivých frakcích (v grafu V-0 a V-1) byly většinou velmi podobné a lišily se v řádu jednotek, ale přesto byla vyšší koncentrace prvku u poloviny odběrných míst v jemnější frakci (V-0) a u poloviny ve frakci hrubší (V-1). Z toho nelze předpokládat, že by se vanad vázal více na jemnější frakci půdy.

Při porovnání výsledných hodnot vanadu v referenčních materiálech bylo zjištěno, že se hodnoty, naměřené při analýze, shodují s certifikovanými hodnotami v rámci jejich nejistot, a proto jsou výsledné koncentrace vanadu v jednotlivých lokalitách správné (viz tabulka 23).

Celosvětový průměr v obsahu chromu v půdách odpovídá 60 mg.kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2010). Tento celosvětový průměr byl ve vzorcích z haldy překročen téměř 200x. Obsahy chromu ve vzorcích z haldy se pohybovaly v rozmezí hodnot ($\pm 72\text{--}10\,582 \text{ mg.kg}^{-1}$) a norma daná státem je 90 mg.kg^{-1} . Podle Richtera (2004) jsou chromany mobilní spíše v kyselém prostředí. Chromitý ion je zase podle Wuany a Okieimena (2011) mobilní více v prostředí alkalickém. Nebyla provedena speciální analýza, a tak nelze podle toho určit pohyblivost chromu, ale výhodné je, že šestimocný toxický chrom bude v tomto prostředí mobilní méně. Podle Němečka et al. (2002) je chrom prvek s nejnižší kumulací a mobilitou v rostlinách. Bencko et al. (1995) uvádí, že pokud se chrom vyskytuje ve formě trojmocné, nemělo by být ohroženo zdraví člověka i přes vysokou kontaminaci půdy a zemědělských plodin, z důvodu nižší kumulace v rostlinách.

Tento prvek je sice, podle výše uvedených autorů, prvek s nejnižší kumulací a mobilitou v rostlinách, avšak na haldě jsou ho obrovské koncentrace, a tak jsou vyšší koncentrace chromu v rostlinách i v povrchových vodách i přes mírně alkalické pH pravděpodobné.

Vysoké koncentrace jsou asi ještě významným pozůstatkem vyvážených strusek (struska: 0,4 % Cr) (Cílek, 2002). I pozadový vzorek, který se odebral ve vzdálenosti 100 metrů od haldy, byl v případě chromu nadlimitní, což naznačuje vysokou koncentraci tohoto prvku i v okolí. Obsahy chromu v obou frakcích se velmi málo lišily. U chromu byly koncentrace prvků v jednotlivých frakcích rozděleny rovnoměrně. U poloviny vzorků byla vyšší koncentrace prvku v jemnější frakci (Cr-0) a u poloviny byla koncentrace prvku vyšší u frakce hrubší (Cr-1).

Bylo zjištěno, že se hodnoty, naměřené při analýze, shodují s uváděnými certifikovanými hodnotami v rámci jejich nejistot (viz tabulka 24), liší se pouze o několik desetin (referenční hodnota RM 8704 - $121,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ a hodnota při analýze $\pm 121,42 \text{ mg.kg}^{-1}$), a proto lze považovat výsledné hodnoty za správné.

Běžné obsahy kobaltu se pohybují v rozmezí $0,4\text{--}26,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010). U vzorků z haldy v lokalitách M_5 , M_6 a M_{10} bylo toto celosvětové rozmezí překročeno. Zvláště v odběrovém místě M_{10} naměřené hodnoty vykazují významnou kontaminaci půdy (cca 141 mg.kg^{-1} , norma 30 mg.kg^{-1}). Kobalt se pohybuje lépe v kyselém prostředí a jeho mobilita by se měla se zvyšujícím se pH tedy snižovat (McLaren, 1986). Kobalt by se opět vzhledem k půdní reakci neměl v půdě Buštěhradské haldy příliš pohybovat. U kobaltu

se opět příliš nelišila množství prvku v obou frakcích, ale u čtyř odběrových míst byl vyšší obsah ve frakci jemnější (Co-0) a u ostatních se vyskytovalo větší množství vzorku ve frakci hrubší (Co-1). Opět není vázání prvku na jemnější nebo hrubší částice pravidlem, a proto není možno určit, na kterou frakci se prvek lépe váže.

Certifikované hodnoty a stanovené hodnoty se od sebe liší v rámci nejistot (referenční hodnota v RM 8704 $13,57 \pm 0,43 \text{ mg.kg}^{-1}$ a hodnota při stanovení $13,29 \pm 0,54 \text{ mg.kg}^{-1}$) (viz tabulka 25), a proto lze stanovené hodnoty považovat za správné.

Obsah niklu v půdách se pohybuje v rozmezí $13\text{--}37 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010). Při stanovení niklu metodou INAA, překročil jeho obsah legislativní normu (preventivní hodnotu 50 mg.kg^{-1}) u všech vzorků kromě M_4 , M_{11} a M_{14} . Ovšem při stanovení niklu metodou IPAA bylo toto rozmezí i norma překročena již u všech vzorků. Tímto faktem bylo v této studii potvrzeno jeho citlivější stanovení metodou IPAA, dané zejména vyšší návázkou. Nikl se opět pohybuje lépe v kyselých půdách (Barceloux, 1999). Půdní prostředí v odebraných místech je spíše neutrální až zásadité, takže je zde spíše střední až nižší mobilita prvku a významná půdní sorpce. Hodnoty niklu v jednotlivých frakcích se od sebe lišily v různých vzorcích různě, a to v rozmezí $(20\text{--}200) \text{ mg.kg}^{-1}$. U devíti odběrových míst (u IPAA) byl větší obsah niklu ve frakci jemnější (Ni-0) a u ostatních se vyskytovalo větší množství prvku ve frakci hrubší (Ni-1). Opět nelze posoudit afinitu prvku k frakcím, protože u obou metod byly koncentrace prvku ve frakcích jiné.

Referenční hodnoty stanovené při obou analýzách niklu (INAA a IPAA) (viz tabulka 26) jsou mírně nadhodnocené, lepší shodu vykazovala IPAA, jeví se proto pro stanovení niklu jako citlivější (referenční hodnota materiálu RM 2711 $20,6 \pm 1,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ a stanovená hodnota $25,33 \pm 4,72 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Běžné obsahy mědi se v půdách pohybují v rozmezí $14\text{--}109 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010). Toto rozmezí i norma byly překročeny u všech vzorků kromě lokality M_{11} a M_{14} , norma byla v některých případech překročena až 12 násobně. Pro mobilitu mědi je neutrální pH velmi příznivé (Wuana a Okieimen, 2011). Ale podle Makovnickové et al. (2006) je měď nejméně pohyblivá při pH 7–8, a proto by v půdním prostředí haldy neměla být měď příliš mobilní. Jako nejrizikovější lokalita vzhledem k obsahu mědi byla naměřena lokalita M_{10} . Podle Němečka et al. (2002) je měď prvek s extrémně vysokou toxicitou a nízkou kumulací v rostlinách. Tento prvek by se neměl v rostlinách, rostoucích na haldě příliš kumulovat,

ale při vysoké koncentraci tohoto prvku je i tato možnost pravděpodobná. U 10 odběrových míst byla koncentrace mědi vyšší v jemnější frakci (Cu-0) a u 4 odběrových míst byla zase vyšší koncentrace ve frakci hrubší (Cu-1), opět není zřejmé, zda se prvek lépe váže na menší částice půdy, nebo nebyly vzorky dostatečně zhomogenizovány.

I když byla v případě mědi při výpočtu dělána korekce na přítomnost sodíku (interference), byly její zjištěné hodnoty v referenčních materiálech vyšší o cca 18 % (viz tabulka 27).

Obsah zinku, běžně se vyskytující v půdách, se objevuje v rámci $60\text{--}89\text{ mg.kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010), tento interval byl překročen u všech odběrových míst kromě místa M_{14} . Norma (120 mg.kg^{-1}) byla v některých případech překročena až 700x (M_{10} cca 4795 mg.kg^{-1}). Vysoký obsah nejspíše naznačuje pozůstatek po půdou nezpracovaných struskách, neboť podle Cílka (2002) strusky obsahují $300\text{--}380\text{ mg.kg}^{-1}$ zinku. Zinek je též mobilní v kyselých a lehkých půdách (Kabata-Pendias, 2004), a tak by neměl být podle půdní reakce příliš mobilní. Podle Wuany a Okieimena (2011) má zinek při vyšších koncentracích negativní vliv na půdní mikroorganismy. Negativní vliv na půdu a půdní mikroorganismy je při vysoce nadlimitních hodnotách na haldě velice pravděpodobný. U zinku se lišily koncentrace prvku v jednotlivých frakcích podstatně více než u ostatních. U 3 odběrných míst byly v jemnější frakci (Zn-0) obsaženy podstatně větší koncentrace prvku než ve frakci hrubší (Zn-1). Podle Kabaty-Pendias (2010) se zinek podstatně více kumuluje v povrchových vrstvách půdy. Tento fakt vyšší koncentrace prvku v jemnější frakci potvrzuje, neboť v hlubších vrstvách půdy je půda na haldě hrubší.

Bylo zjištěno, že se hodnoty naměřené při analýze shodují s certifikovanými hodnotami v rámci jejich nejistot (viz tabulka 28), a proto lze téměř všechny nadlimitní koncentrace považovat za správné.

Celosvětový průměr v obsazích arsenu v půdě se pohybuje okolo $6,83\text{ mg.kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010). Tato hodnota byla u všech vzorků překročena, ale norma byla ve většině případů splněna. Nadlimitní obsahy byly pouze v lokalitě M_{10} a pouze v jedné frakci v lokalitě M_6 . Podle Masscheleyna et al. (1991) se arsen podstatně lépe pohybuje v prostředí zásaditém. Půdní pH spíše alkalické, a proto by se tedy měl arsen v tomto prostředí lépe pohybovat. Jelikož jsou u arsenu v této studii většinou splněny limity, neměl by proto ve stanovené koncentraci mít toxické účinky na půdu, půdní mikroorganismy a rostliny nebo do nich a do spodních vod ve významném množství přestupovat. Podle Cílka (2002)

arsen sám o sobě není součástí strusek, vyvážených v minulosti na haldu. U arsenu byla koncentrace v obou frakcích rozdělena rovnoměrně, u 8 odběrových míst byla vyšší koncentrace tohoto prvku v jemnější frakci (As-0) a u dalších 6 byla koncentrace vyšší ve frakci hrubší (As-1). Hodnoty arsenu v jednotlivých frakcích se lišily velmi málo v řádu ($1\text{--}3\text{ mg.kg}^{-1}$), a tak nelze konstatovat, kde arsen lépe váže.

Bylo zjištěno, že se hodnoty naměřené při analýze shodují s certifikovanými hodnotami v rámci jejich nejistot (viz tabulka 29), a tak je možno považovat metodu stanovení za spolehlivou a přesnou.

Obsahy bromu se v celosvětovém průměru pohybují okolo 10 mg.kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2010). Toto rozmezí překročeno nebylo a dokonce nebyla u tohoto jediného prvku ani v jednom odběrovém místě překročena norma. Brom se opět lépe pohybuje v půdách kyselých (Yuita et al., 1991), a tak by ani ve zvýšeném množství neměl být mobilní. Obsahy bromu v jemnější frakci (Br-0) byly u devíti vzorků vyšší než u hrubší frakce (Br-1). Koncentrace se však liší opět velmi málo, a tak z toho nelze afinitu posuzovat.

Hodnoty, stanovené v referenčním materiálu při analýze a certifikované hodnoty referenčního materiálu (viz tabulka 30) jsou ve shodě a liší se od sebe v rámci setin, a tak se mohou legislativně splněné hodnoty považovat za správné.

Běžné obsahy molybdenu se pohybují okolo $1,1\text{ mg.kg}^{-1}$ a v rozmezí ($0,9\text{--}1,8\text{ mg.kg}^{-1}$) (Kabata-Pendias, 2010). Koncentrace molybdenu ve vzorcích půd se pohybovaly v rozmezí cca $3,56\text{--}90,98\text{ mg.kg}^{-1}$ (vyšší koncentrace u M_{10}) a tak byly tyto obsahy v některých lokalitách významně překročeny. Vzhledem k tomu, že analytický radionuklid Mo-99 vzniká rovněž z U-235, byl jeho obsah při výpočtu na uran korigován. V novém znění vyhlášky 153/2016 Sb. není uvedena preventivní hodnota pro obsah molybdenu v půdách, oproti vyhlášce původní. V době započetí diplomové práce odpovídala preventivní hodnota pro obsah molybdenu v půdách 5 mg.kg^{-1} , tato hodnota by byla v některých případech překročena. Molybden se dle Richtera (2004) pohybuje lépe v zásaditém prostředí. V tomto případě je možné očekávat pohyb molybdenu do spodních vod i rostlin, vzhledem k půdní reakci.

Kadmium se obecně v půdě pohybuje celosvětově v průměru $0,41\text{ mg.kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010). Toto rozmezí i norma byly v některých lokalitách překročeny mnohonásobně ($M_{10} \pm 139,46\text{ mg.kg}^{-1}$). Kadmium je velmi mobilní v kyselých půdách (pH 3–5), ale podle

Kabaty-Pendias (2010) není mobilita, a tedy i propustnost při pH nad 5 ve středních hodnotách vysoká. Půdní reakce opět minimalizuje riziko pohyblivosti kadmia. U kadmia byla polovina odběrových míst a jejich frakce pod mezí detekce, a tak nelze afinitu k jemnější nebo hrubší frakci půdy nijak hodnotit.

Hodnoty stanovené u RM při měření obsahu kadmia v půdě byly oproti referenčním hodnotám RM mírně podhodnocené (viz tabulka 31) (certifikovaná hodnota $41,7 \pm 0,25$ mg.kg⁻¹ a hodnota při stanovení $38,78 \pm 2,35$ mg.kg⁻¹), podhodnocení je mírné, a tak je možné konstatovat, že se měření stanovené koncentrace pohybují v rámci svých nejistot a že jsou naměřené hodnoty správné.

Běžné obsahy wolframu celosvětově se pohybují okolo průměru 1,7 mg.kg⁻¹ a v evropských půdách bývá obvykle < 5 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2010). Ve vzorcích se pohybovaly obsahy wolframu v rozmezí cca 2,07–346,82 mg.kg⁻¹. U wolframu nejsou uvedené ve vyhlášce č. 153/2016 Sb. preventivní hodnoty, ale u 8 lokalit ze 14 byly koncentrace oproti pozadí výrazně zvýšené, nejvyšší hodnoty byly u lokalit M₆–M₁₀ (M_{6/1} cca 346,82 mg.kg⁻¹; pozadí cca 6,75 mg.kg⁻¹). Podle Bednara et al. (2007) a Kabaty-Pendias (2010) se wolfram pohybuje nejlépe v neutrálních až alkalických podmínkách 7–8. U tohoto prvku je možné, že bude přestupovat do rostlin a spodních vod. Množství wolframu bylo vyšší v jemnější frakci (W-0) u 10 odběrových míst, ale množství se lišilo v rámci 1–200 mg.kg⁻¹, a tak není zřejmé, zda je wolfram vázán jemnější frakcí půdy nebo jde o nedostatečnou homogenitu vzorků.

U použitých referenčních materiálů nebyly uvedeny referenční hodnoty pro obsah wolframu v půdách, a tak u jeho hodnot nebylo možné přesnost výsledků posoudit.

Obsahy rtuti se pohybují v rozmezí 0,58–1,8 mg.kg⁻¹ a v průměru 1,1 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2010). Tento obsah a současně i norma nebyly ve většině případů překročeny, norma byla překročena u vzorků M₃, M₅, M₆, M₁₀ a M₁₅. Kritická v obsahu rtuti byla lokalita M₆, u tohoto vzorku musela být navážka snížena z důvodu vysokého množství rtuti. Lokalita M₆ přesahovala až čtyřnásobně normu. Rtuť je opět více mobilní v kyselém prostředí než v prostředí neutrálním až alkalické (Richter, 2004). Rtuť by proto v mírně alkalickém prostředí haldy neměla být mobilní.

Rtuť byla měřena pomocí AMA 254. Při analýze byla měřena pouze hrubší frakce (Hg-1) a tak nelze zhodnotit její afinitu. Ovšem u prvního odběrového místa M_1 byla analýza provedena a výsledky se lišily pouze v řádu setin.

Referenční hodnota referenčního materiálu byla stanovena srovnatelně s hodnotou rtuti v RM při analýze rtuti (viz tabulka 33), a to v rámci směrodatné odchylky, což dokazuje správnost výsledků.

Běžné obsahy olova se pohybují v rozmezí hodnot 18–27 mg.kg^{-1} a v průměru 27 mg.kg^{-1} (Kabata-Pendias, 2010). Tento obsah a norma (60 mg.kg^{-1}) byly překročeny ve všech odběrových místech kromě hrubší frakce vzorku M_1 . V odběrovém místě M_{10} bylo překročení až 30 násobné (M_{10} cca 1944,9 mg.kg^{-1}). Dle Makovnickové et al. (2009) je olovo v půdním prostředí velmi málo mobilní a pohybuje se opět lépe v prostředí kyselém (Wenzel et al., 1999). A proto by nemělo docházet k jeho přesunům do spodních vod. Nadlimitní obsahy olova jsou též pozůstatky strusek, které podle Cílka (2002) obsahují 260–640 mg.kg^{-1} olova. Obsahy olova v jednotlivých frakcích byly u devíti vzorků vyšší v jemnější frakci (Pb-0) a ostatních byly obsahy vyšší ve frakci hrubší (Pb-1). Hodnoty prvku u obou frakcí se poměrně dost lišily v rámci 10–200 mg.kg^{-1} , z čehož lze usuzovat, že se olovo váže více na jemnější frakci a že se nachází více v povrchové vrstvě.

Bylo zjištěno, že se hodnoty naměřené při analýze shodují s certifikovanými hodnotami v referenčních materiálech v rámci jejich nejistot (viz tabulka 32), a tak je potvrzena správnost nadlimitních výsledných hodnot.

Maiz, et al. (1999) zjistili, že se vysoké koncentrace rizikových prvků v půdách ovlivněných průmyslovou metalurgickou činností vyskytují ve svrchních vrstvách půdy. Tato informace potvrzuje výsledné naměřené nadlimitní hodnoty, neboť vzorky byly odebrány v hloubce do 30 cm od povrchu.

Nejvyšší koncentrace u všech prvků, které se vyskytovaly nadlimitně kromě rtuti a chromu, se nacházely nejvíce v odběrovém místě M_{10} , v tomto místě byla u všech prvků překročena preventivní hodnota minimálně dvojnásobně a u některých prvků až 60 násobně (Cr cca 5903,3 mg.kg^{-1}). Z obrázku 17 je pravděpodobné, že z horní části haldy mohou být deštěm, sněhem apod. tyto prvky vyplavovány do tohoto odběrového místa, což je možná důvod jeho vysoké kontaminace. Rtuť byla vysoce kritická v místě M_6 (cca 2,79 mg.kg^{-1}). Vyšší koncentrace v tomto odběrovém místě byly stanoveny i u niklu, mědi a arsenu. Kritická

pro chrom byla lokalita M_3 ($\pm 10582 \text{ mg.kg}^{-1}$), v tomto odběrovém místě byly stanoveny i vyšší koncentrace zinku, olova, mědi a vanadu. Je možné konstatovat, že tyto lokality byly v minulosti tak zahlceny toxickými prvky, že i přes četné druhy flóry, rostoucí na haldě, kumulace kovů v půdě zůstává. Naopak nejnižší koncentrace byly u 11 prvků nalezeny v odběrových místech M_{14} , M_{11} a M_4 , úplně nejnižší a často i podlimitní koncentrace byly u sedmi prvků stanoveny v odběrovém místě M_{14} (As cca $8,31 \text{ mg.kg}^{-1}$, Cr cca $72, 80 \text{ mg.kg}^{-1}$, Zn, cca $46,19 \text{ mg.kg}^{-1}$, Cu cca $7,60 \text{ mg.kg}^{-1}$ atd.). M_{11} je odběrová lokalita z pole, a proto je příznivé, že tam není významná kontaminace. M_{14} je odběrové místo pod slivoní mirabelkou, a tak je pozitivní, že tato rostlina není příliš kontaminovaná. Na tato odběrová místa (M_{14} , M_{11} a M_4) zřejmě nebyly strusky vykládány nebo jen malé množství.

Z výsledků, grafů a z výše uvedeného textu je zřejmé, že prvky byly, kromě arsenu a bromu, ve většině případů a ve většině odběrových míst nadlimitní. Certifikované hodnoty referenčních materiálů a hodnoty stanovené při analýzách se ve většině případů lišily v rámci nejistot, a tak lze hodnoty považovat za správné a metody stanovení spolehlivé.

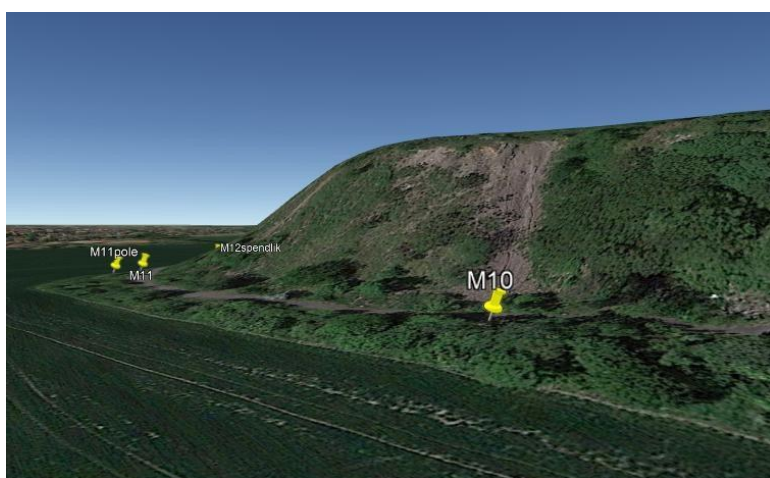
Z grafů je dále viditelné, že koncentrace studovaných prvků ve většině případů vysoce překračovaly jejich přirozený obsah v zemské kůře, což vypovídá o antropogenním původu sledovaných rizikových prvků. Koncentrace prvků, které mají svůj původ v antropogenní činnosti, je možno potvrdit i stanovením terigenních (pevninových prvků), a to hlavně skandia

a hafnia. Tyto prvky se obecně pohybují v rozmezích (Sc $5\text{--}22 \text{ mg.kg}^{-1}$) a (Hf $5,1\text{--}13,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Greenwood a Earnshaw, 1993). Ve vzorcích se při stanovení tyto dva prvky pohybovaly v uvedeném rozmezí (Sc cca $5\text{--}18 \text{ mg.kg}^{-1}$, Hf cca $3,6\text{--}13,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) (viz Příloha 6), což naznačuje, že tyto dva prvky mají terigenní původ a jejich koncentrace není ovlivněna činností člověka, což se o ostatních prvcích říci nedá.

I když byly stanoveny téměř u všech prvků nadlimitní koncentrace, vzhledem k půdní reakci by neměla být jejich mobilita ve většině případů vysoká (kromě Mo, W, As). Speciační analýza prvků v půdě nebyla provedena, a tak není možné mobilitu úplně přesně posoudit, protože prvky se v půdě pohybují v několika iontových formách a někdy je různými ionty preferováno jiné půdní pH. Mobilita, mocenství jednotlivých prvků a u některých i toxicita by se teoreticky zjistila analýzou půdní organické hmoty a analýzou minerálního složení půdy, protože různá mocenství prvku se vážou na různý typ organické hmoty a na různé minerály

v půdě. Např. podle Kafky a Punčochářové (2002) je trojmocným chrom afinitní k oxidům železa a hliníku, ke kterým šestimocný chrom afinitní není. Tyto analýzy nebyly v rámci diplomové práce provedeny. I když pohyblivost prvků v Buštěhradské haldě ve většině případů nízká, lze polemizovat, zda při velmi vysokých koncentracích v půdě, což bylo prokázáno ve většině odběrových míst, se prvky přece jen nepohybují, protože půdní sorpce je omezená.

Dále vázání prvků na HK, huminy a fulvokyseliny, které velmi ochotně přijímají rostliny z půdy, je nezanedbatelným faktem, který může vést k postupné kumulaci prvků v rostlinách. Huminy a huminové kyseliny jsou sice velmi málo rozpustné a prvky by tedy neměly být příliš absorbovatelné, avšak fulvokyseliny mají rozpustnost vyšší, a tak při sorpci na tyto látky lze kumulaci toxických kovů v rostlinách předpokládat. Neméně významným faktem rizikových/toxických prvků je toxicita vůči rostlinám, zvířatům, půdním mikroorganismům a člověku. Celkové obsahy toxických prvků v půdě a jejich toxický efekt hlavně na rostliny, půdní mikroorganismy, popř. býložravé živočichy je obecně vysoký, avšak kvůli neprovedené speciální analýze jej nelze přesně stanovit.



Obr. 17 Kontaminovaná lokalita M₁₀

11.2 Porovnání použitých metod s ostatními analytickými metodami pro zjištění obsahu prvků v půdách

Podle Soodana et al. (2014) a Fowlera et al. (2011) jsou nejčastěji využívané metody stanovení toxických prvků atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Podle Soodana et al. (2014) je ICP-MS považována za jednu z nejcitlivějších a nejvýkonnějších metod pro stanovení těžkých kovů.

Metoda AFS je velmi citlivá, selektivní a finančně nenáročná metoda i pro stanovení ekologicky významných prvků, přednostmi této metody jsou velmi nízké detekční limity, multielementární analýza, rychlost měření, malá spotřeba vzorku a možnost stanovení izotopového složení chemických prvků a vysoká produktivita měření. Nevýhodou této metody mohou být spektrální a nespektrální interference či vysoké pořizovací i provozní náklady (Soodan et al., 2014).

Ahuja et al., (2015) ve své práci srovnává rentgenovou fluorescenci (XRF), AAS, NAA a částicemi indukovaná emise rentgenového záření (PIXE) v přesnosti, spolehlivosti, rychlosti a nákladovosti jednotlivých metod (viz Příloha 8).

XRF je rychlá metoda, vyžadující menší množství vzorku, umožňuje multielementní analýzu. Její hlavní nevýhodou je její omezená citlivost k některým látkám jako je Pb, Cd a horší přesnost ve srovnání s AAS. Metoda PIXE je rychlá, multielementní analýza, jejíž jedinou nevýhodou může být překryv analytu pozadím.

AAS je poměrně levná a snadno ovladatelná metoda, ve které je nalezeno pouze málo interferencí. Tato metoda je ale velice pomalá a nejlépe je využita při měření jednoho vzorku. Pokud je potřeba stanovení většího množství prvků je mnoho metod podstatně rychlejších (Ahuja et al., 2015).

Kučera (2002) ve své habilitační práci uvádí, při stanovení kadmia a zinku v prašných spadech, že metoda AAS je při stanovení stejně spolehlivá jako NAA. Což potvrzuje spolehlivost metody při stanovení jednoho prvku. V případě porovnání INAA a IPAA s výše uvedenými metodami AFS, XRF, AAS a PIXE jsou jednoznačně ve výhodě NAA a IPAA, jelikož obě dvě se vyznačují přesností, citlivostí, nedestruktivností a schopností multielementních analýz, což dokládají Řanda (1976), Řanda et al. (2007) a Krausová et al.

(2015). Podle Ahujy et al. (2015) se systematické a náhodné chyby jako např. interferenční jaderné reakce, překrývání spekter apod. u INAA mohou vyskytnout, ale jsou většinou identifikovatelné, v důsledku dobře pochopených a popsanych jaderných principů. Krausová, (2003); Krausová et al. (2015) a Řanda, (1976) tento fakt potvrzují, neboť uvádí, že se INAA používá i u vzorků s možnými interferencemi.

Instrumentální neutronová aktivační analýza je i v tomto faktu ve výhodě oproti ostatním, jediná nevýhoda, co se týká měřitelnosti vzorků je matricový efekt u vzorků geologických materiálů, avšak podle Řandy (1976) a Ebihary et al. (2000) je v případě analýzy geologických materiálů (meteoritů, kusů hornin apod.) vhodné použít IPAA, neboť u této metody je matricový efekt vyloučen a je tím dosaženo mnohem vyšší citlivosti.

Ahuja et al. (2015) potvrzuje, že NAA ale i IPAA, což dokládá navíc Řanda et al. (2007; 2003), jsou velmi robustními analytickými technikami, které umožňují měřit velmi široké spektrum prvků, poskytují velmi přesné výsledky a umožňují měřit i velmi nízké koncentrace. IPAA je navíc podle Ebihary et al. (2000) při analýze použitelná i na biologické materiály a jak je řečeno výše i na geologické materiály. Řanda et al. (2007; 1976) ještě dokládá, že velmi významnou výhodou IPAA oproti INAA je velmi nízká produkce radiaktivních odpadů.

Neutronová aktivační analýza se ukázala být účinný způsob analýzy stopových prvků v půdách a může být použita ke srovnávacím analýzám a k analýze referenčních materiálů (Ahujy et al., 2015). Jedinou nevýhodou, kterou Ahujy et al. (2015) dokládá, jsou náklady v podobě pořízení jaderného reaktoru a u IPAA náklady v podobě pořízení mikrotronu, což dokládá ještě Řanda et al. (2007).

Dle Sysalové et al. (2017) lze kromě spektrometrie na AMA 254 na analýzu rtuti použít atomovou AAS, RNAA a plynovou chromatografii s atomovou fluorescenční spektrometrií (GC-IFS). Šípková et al. (2014) ještě dokládá, že je pro analýzu rtuti, zejména v půdách, vhodná ICP-MS. Avšak dle Szákové et al. (2004) není například AAS pro stanovení nižších koncentrací rtuti než je $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ příliš vhodná, protože jsou v tomto případě nutné dodatečné kroky ke stanovení skutečného obsahu (např. přepočítání rtuti ze stříbra a cílené zvýšení rtuti ve vzorku s cílem vyhnout se interferencím). Zřejmě pro tuto kvalitu a finanční nákladovost ostatních metod je dle Szákové et al. (2004) AMA-254 nejrozšířenější

přístroj pro stanovení obsahu rtuti v českých a slovenských laboratořích, který podle autorů vyniká přesností, rychlostí a relativně levnou analýzou.

Dle Koplíka et al. (1999) patří mezi velmi účinné metody stanovení obsahu těžkých kovů kombinace extrakce půd vhodnými extrakčními činidly s vhodnou analytickou metodou např. s AAS, ICP-MS apod.

Z výše uvedených pramenů je zřejmé, že IPAA a INAA nejsou sice běžně používané, ale mimořádně vhodné techniky ke stanovení obsahu prvků v půdách a i v jiných materiálech. Nad ostatními běžně využívanými technikami vynikají citlivostí, nedestruktivním stanovením, přesností a mnoha dalšími výhodami. Jediná metoda, se kterou jsou metody srovnatelné po stránce přesnosti, výkonnosti a citlivosti stanovení obsahu rizikových prvků, je hmotnostní spektrometrie a její různé variace (např. ICP-MS).

Měření rtuti ve vzorcích pomocí spektrometru AMA254 je oproti ostatním metodám levné, rychlé a jednoduché stanovení, a stejně jako u aktivačních metod není u ní nutná předchozí úprava vzorků.

11.3 Porovnání výsledků s výsledky jiných studií

Výsledné obsahy toxických/rizikových prvků nemohly být porovnány s výsledky stanovenými jinými metodami, neboť Bustěhradská halda byla v mé diplomové práci zkoumána poprvé, a proto je obsah této kapitoly zaměřen na porovnání mých výsledků s výsledky stanovení obsahu prvků na místech, které sloužily či slouží stejnému účelu jako Buštěhradská halda a jsou též zatíženy antropogenní kontaminací.

Ve španělském Madridu byly měřeny koncentrace rizikových prvků na bývalé haldě strusky pomocí elektronové spektroskopie (EDS). Vzorky byly odebrány v různé vzdálenosti od haldy a v hloubce do 30 cm. Koncentrace mědi se pohybovaly v rozmezí 7–45 mg.kg⁻¹, niklu 12–160 mg.kg⁻¹, kobaltu 9–68 mg.kg⁻¹, zinku 95–3531 mg.kg⁻¹, olova 27–759 mg.kg⁻¹, chromu 32–7726 mg.kg⁻¹, vanadu 29–154 mg.kg⁻¹ (Garcia-Guinea et al., 2010). Obsahy prvků naměřené ve vzorcích Buštěhradské haldy překračovaly výše uvedené hodnoty v některých odběrových místech u mědi, kobaltu, chromu, olova a vanadu. Svou vysokou koncentrací vyniká zejména chrom se svou koncentrací v odběrovém místě M₃ (cca 10 582 mg.kg⁻¹).

Aktivační analýzou se nestanoví, o jaké mocenství chromu se jedná, bylo by potřeba jej ověřit vhodnou analytickou metodou.

Prostřednictvím studie v Polsku byly měřeny obsahy prvků v haldě, na kterou byly a jsou stále vyváženy strusky. Vzorky byly odebrány z různé hloubky a vzdálenosti od haldy prostřednictvím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí 3 mg.kg⁻¹ (Cd) až 17 000 mg.kg⁻¹ (Zn). Největší koncentrace se nacházely v povrchové vrstvě půdy (Rachwal et al., 2017). Tento fakt jen potvrzuje výše uvedený Maiz et al. (1999), který uvádí, že se největší koncentrace rizikových prvků v místech s antropogenní kontaminací nacházejí v povrchových vrstvách. V tomto případě koncentrace prvků u vzorků z Buštěhradské haldy nepřekročily výše uvedené hodnoty, což je pravděpodobně způsobeno ukončením vyvážení strusek na Buštěhradskou haldu. U výše uvedené polské haldy jsou na ni strusky vyváženy dále.

V oblasti Kutnohorska se nachází mnoho starých hald s kontaminovanou půdou. Bylo odebráno 800 vzorků ze 14 hald, ve kterých byly jejich obsahy stanoveny podle jejich extraktu v lučavce královské, podle které jsou určeny legislativní hodnoty. Na haldách se koncentrace pohybovaly u arsenu 0 – více než 400 mg.kg⁻¹, u kadmia 0 – více než 2 mg.kg⁻¹, u mědi 0 – více než 240 mg.kg⁻¹, u olova 0 – více než 240 mg.kg⁻¹, u zinku 0 – více než 480 mg.kg⁻¹. U chromu, niklu a rtuti většinou obsahy splňovaly obsahy limity dané legislativou (Ekotoxa s.r.o., 2003). Koncentrace prvků v oblasti hald Kutnohorska byly hodnotami z Buštěhradské haldy překročeny u zinku, kadmia, rtuti, chromu a olova. V oblasti Kutnohorska se zase nachází podstatně vyšší množství arsenu než v Buštěhradské haldě.

V porovnání s výše uvedenými studiemi z jiných lokalit a jiných hald je zřejmé, že je halda toxickými prvky velmi kontaminovaná. Například Kutná Hora je známa svou těžební činností, především těžbou stříbra, a i přesto byly haldy strusek v její blízkosti u několika prvků mnohem méně kontaminované než studovaná Buštěhradská halda.

12. ZÁVĚR

První hypotéza byla splněna, neboť je z předkládané diplomové práce zřejmé, že aktivační analýzy jsou velmi účinné a robustní metody při stanovení velké škály prvků nejen v půdě.

I druhá hypotéza byla splněna, jelikož z této práce vyplývá, že téměř všechny prvky, kromě arsenu a bromu, byly ve většině odběrových míst stanoveny v nadlimitní koncentraci. Další hypotéza byla splněna prokázáním, že obsahy jednotlivých prvků se liší v závislosti na odběrovém místě, konkrétně nejvyšší koncentrace jsou téměř u všech prvků v lokalitě M₁₀ a naopak nejnižší téměř vždy v odběrném místě M₁₄.

Z půdní reakce vyplývá, že vzorky půd jsou mírně alkalické, a tak by kovy ve většině případů neměly být příliš mobilní a prostupovat do spodních vod ani do rostlin. Výjimkou je arsen, wolfram a molybden. Arsen se snáze pohybuje v půdách alkalických, ale nebyl ve většině odběrových míst nadlimitní, zato molybden a wolfram, které jsou rovněž mobilní v alkalickém prostředí, byly nalezeny v několika odběrových lokalitách oproti vzorku pozadí ve zvýšeném množství, přestože jejich limit není legislativně stanoven.

Na haldě roste velké množství a různé druhy rostlin, pro které je půdní prostředí velkým zdrojem kontaminace, takže i třetí hypotéza byla splněna. I když se většina kovů v půdním prostředí příliš nepohybuje a některé se extrémně málo kumulují v rostlinách, neznamená to, že nemohou být při nadlimitních koncentracích velmi toxické pro půdní mikroorganismy a pro rostliny, které rostou na haldě. Humusové látky, na které se prvky velmi ochotně váží, velice snadno migrují do rostlin a následkem toho může být fytotoxikace. Chrom je významně fytotoxický a kadmium, zinek jsou vysoce toxické pro půdní mikroorganismy. Chrom, byl u některých lokalit stanoven v množství až 100 násobně překračující normu. Houby, kterých roste na haldě několik druhů, jsou schopny velmi ochotně kumulovat toxické kovy a mohou být proto jejich významným zdrojem.

Doporučení, jak omezit riziko v lokalitě

- haldu oplotit;
- využít fytoremediační techniky (fytostabilizace, fytoextrakce, rhizofiltrace a fytovolatilizace - kvůli toxické těkavé rtuti) a zasadit vhodné hyperakumulátory;

- provést analýzy toxických kovů v okolí haldy, především na orné půdě.

13. ZDROJE

13.1 Použitá literatura

Adriano, D. C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Springer–Verlag. New York. p. 866. ISBN: 0387986782.

Agnieszka, J. Gworek, B. 2012. Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvioglacial sands. *Journal of Hazardous Materials*. 237–238 (30). 315–322.

Ahuja, A. K., Himanshu, T., Singh, P., Sahota, H. S. 2015. Analytical Techniques for Trace Element Analysis: an Overview. *International Journal of Engineering Research and General Science*. 3 (3). 888–895.

Alloway, B. J. 2013. Heavy Metals in Soil: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer. Dodrecht (Netherlands). p. 614. ISBN: 9789400744691.

Balíková, M. 2017. Forezní a klinická toxikologie. Galen. Praha. 116 s. ISBN: 9788074923043.

Barceloux, G. D. 1999. The Elements. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 2 (37). 231–237.

Beatty, R. 2001. The Elements: Copper. Marschall Cavendish Benchmark Books. New York. 32 s. ISBN: 0761409459.

Bednar, A. J., Jones, W. T., Boyd, R. E., Ringelberg, D. B., Larson, S. L. 2007. Geochemical Parameters Influencing Tungsten Mobility in Soils. *Journal of Environmental Quality Abstract - Heavy Metals in the Environment*. 37 (1). 229–233.

Beneš, S. 1994. Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. *Vesmír*. 434 (73). 88–158.

Blaauw, M. The k0-consistent IRI Gamma-ray Catalogue for INAA. IRI- Delft. 1996. p. 141. ISBN 9073861322.

Bradl, H. B. 2005. Heavy metals in the environment. Elsevier LTD. London. p. 282. ISBN 0120883813.

Brouwere, K. D., Smolders, E., Merckx, R. 2004. Soil properties affecting solid-liquid distribution of As (V) in soils. *European Journal of Soil Science*. 55. 165–173.

Cibulka, J., Domažlická, E., Kozák, J., Kubizňáková, J., Mader, P., Michálek, E., Maňková, B., Musil, J., Pařízek, J., Píša, J., Pohunková, H., Reisnerová, H., Svobodová, Z. 1991. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia. Praha. 432 s. ISBN: 8020004017.

Cílek, V. 2002. Industriální příroda – problémy péče a ochrany: Případový problém: Buštěhradská halda. *Ochrana přírody*. 67 (10). 313–316.

Cobb, A. 2007. The Elements: Cadmium. Marschall Cavendish Benchmark Books. New York. p. 32. ISBN: 9780761426868.

Cooper, C. 2007. The Elements: Cadmium. Marschall Cavendish Benchmark Books. New York. p. 32. ISBN: 9780761422037.

Ebihara, M., Oura, Y., Ishii, T., Setoguchi, M., Nakahara, H., Ohtsuki, T. 2000. How Effectively is the Photon Activation Analysis Applied to Meteorite Samples? *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 244 (3). 491–496.

Fišer, J., Nováková, M., Macek, T. 2014. Mechanismy snižující toxicitu rizikových prvků u rostlin. *Chemické listy*. 108. 566–571.

Fowler, B. A., Nordberg, B., Fowler, B., Nordberg, M., Friberg, T. L. 2011. Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press. London. p. 1024. ISBN: 9780123694133.

Garcia-Guinea, J., Correcher, V., Recio-Vazquez, L., Crespo-Feo, E., Gonzalez-Martin, R., Tormo, L. 2010. Influence of accumulation of heaps of steel slagon the environment: determination of heavy metals content in the soils. Anais Da Academia Brasileira De Ciencias. 82 (2). 266–277.

Giller, E. K., Witter, E., McGrath, P. S. 2009. Heavy metals and soil microbes. Soil Biology and Biochemistry. 41 (10). 2031–2037.

Gray, L. 2006. The Elements: Zinc. Marschall Cavendish Benchamark Books. New York. p. 32. ISBN 0761419225.

Greenberg, R. R., Bode, P., Elisabete A., Fernandes, D. N. 2011. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 66 (3–4). 193–241.

Greenwood, N. N., Earnshaw, A. 1993. Chemie prvků II. Informatorium. Praha. 1635 s. ISBN: 8085427389.

Hála, J. 1998. Radioaktivita, ionizující záření a jaderná energie. Konvoj. Brno. 310 s. ISBN: 8085615568.

Hladík, J., Štefan, J. 2012. Soudní lékařství a jeho moderní trendy. Grada. Praha. 448 s. ISBN: 9788024735948.

Hnatowicz, V. 1987. Jaderné analytické metody – možnosti a perspektivy. Chemické listy. 82. 123–137.

Hornburg, V., Brümmer, G. 1993. Heavy metals in soils: 1. Experiments on heavy metal mobility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science = Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 156. 467–477.

Chvátil, D., Vognar, M., Krist, P. 2005. Mikrotron MT25-zdroj tvrdého záření gama. Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i, Řež u Prahy. Řež. 26–29.

Jirků, V., Lovecká, P., Čejková, A., Macková, M., Demnerová, K., Masák, J. 2012. Remediativní funkce mikroorganismů. *Chemické listy*. 106. 931–935.

Kabata-Pendias, A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma*. 122. 143–149.

Kabata-Pendias, A. 2010. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Raton. p. 582. ISBN: 9781420093681.

Kafka, Z., Punčochářová J. 2002. Toxické kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*. 96 (7). 611–617.

Kalina, M. 2004. Kompostování a péče o půdu. Grada. Praha. 116 s. ISBN: 8024709074.

Klener, P., Klener, P. ml. 2013. Principy systémové protinádorové léčby. Grada Publishing. Praha. 200 s. ISBN: 9788024741710.

Klusoň, P. Jedová stopa. 2015. Academia. Praha. 264 s. ISBN: 9788020024381.

Knížek, M., Melčová, M., Zídek, V., Zídková, J. 2013. Biologické účinky a toxicita kadmia. *Bioprospect*. 23 (4). 62–65.

- Koplík, R., Čurdová, E., Mestek, O. 1997. Speciace stopových prvků v půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy*. 91. 38–47.
- Krausová, I., Mizera, J., Řanda, Z., Chvátil, D., Horák, Z. 2009. Krátkodobé produkty fotojaderných reakcí na mikrotronu. Sborník přednášek semináře: Radioanalytické metody IAA 08, Spektroskopická společnost J. J. M. Marci. 9–15.
- Krausová, I., Mizera, J., Řanda, Z., Chvátil, D., Horák, Z. 2015. Krátkodobé produkty fotojaderných reakcí na mikrotronu. Ústav jaderné fyziky AVČR, v.v.i, Řež u Prahy. 9–15.
- Kubena, L. F., Phillips, T. D. 1986. Toxicology of vanadium. *Federation of American Societies for Experimental Biology*. 45 (2). 111–118.
- Kukal, Z., Reichmann, F. 2000. Horninové prostředí České republiky. Český geologický úřad. Praha. 189 s.
- Lepora, N. 2006. The Elements: Chromium. Marschall Cavendish Benchmark Books. New York. p. 32. ISBN: 0761419209.
- Lepora, N. 2007. The Elements: Molybdenum. Marschall Cavendish Benchmark Books. New York. p. 32. ISBN: 9780761422013.
- Levy, J. 2012. Chemie bez (m)učení. Grada. Praha. 176 s. ISBN: 9788024741260.
- Linhart, I. 2014. Toxikologie: Interakce škodlivých látek s živými organismy, jejich mechanismy, projevy a důsledky. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha. 412 s. ISBN: 9788070808771.
- Lombi, E., Gerzabek, M. H., Horak, O. 1998. Mobility of heavy metals in soil and their uptake by sunflowers grown at different contamination levels. *Agronomie*. 18. 361–371.

Lüllmann, H., Mohr, K., Wehling, M. 2002. Farmakologie a toxikologie. Grada Publishing, spol. s r. o. Praha. 696 s. ISBN: 8071699764.

Lutz, G. J. 1971. Photon activation analysis – A review. *Analytical Chemistry*. 43. 93–103.

Mach, I. 2012. Doplnky stravy: jak si vybrat při sportu i v každodenním životě. Grada. Praha. 173 s. ISBN: 9788024743530.

Mach, J., Štefan, J. 2005. Soudní lékařská a medicínsko-právní problematika v praxi. Grada. Praha. 264 s. ISBN: 8024709317.

Maiz, I., Arambarri, R., Garcia, Millán, E. 1999. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*. 110. 3–9.

Makovníková, J., Barančíková, G., Dlapa, P., Dercová, K. 2006. Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické listy*. 100. 424–432.

Malá, J., Podlipná, R., Soudek, P., Valenová, Š., Vaněk, T. 2006. Arsen a jeho příjem rostlinami. *Chemické listy*. 100. 323– 329.

Malec, J. 2001. Orientační zhodnocení kontaminace prostředí arsenem a těžkými kovy v okolí Kutné Hory, ÚNS - Výzkum s.r.o. Kutná Hora.

Masscheleyn P. H., Delaune R. D., Patrick W. H. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science Technology*. 25. 1414–1419.

McBride, M. B. 1989. Reaction controlling heavy metal solubility in soils. *Advances Soil Science*. 10. 1–56.

- McLaren, R. G., Lawson, D. M., Swift, R. S. 1986. Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. *European Journal of Soil Science*. 37 (3). 413–426.
- Muller, M. F. 2002. *Coloidal Minerals and Trace Elements: how to restore the body's natural vitality*. Healing arts Press. Rochester–Vermont. p. 214. ISBN: 1594770239.
- Mutinský J., Vostal, J. 1995. Obsah rizikových prvků v zemědělských půdách na imisně zatíženém území severozápadní části ČR. *Rostlinná výroba*. 41. 297–302.
- Němeček, J., Podlešáková, E., Vácha, R. 2002. Transfer of trace elements with low soil mobility into plants. *Rostlinná výroba*. 48 (2). 45–50.
- Pelclová, D., Lebedová, J., Fenclová, Z., Lukáš, E. 2002. *Nemoci z povolání a intoxikace*. Univerzita Karlova v Praze. Praha. 207 s. ISBN: 80246204337.
- Pertold, Z. 1998. Arsen v životním prostředí: Přírodní i jiné zdroje arsenu a způsoby jak jej zneškodnit. *Vesmír*. 77 (6). 323–326.
- Picka, K., Matoušek, J. 1996. *Základy obecné a speciální toxikologie*. Ministerstvo životního prostředí České republiky. Praha. 103 s. ISBN: 8085368919.
- Rachwal, M., Wawer, M., Magiera, T., Steinnes, E. 2017. Integration of soil magnetometry and geochemistry for assessment of human health risk from metallurgical slag dumps. *Environmental Science and Pollution. Research*. 24 (34). 26410–26423.
- Rudnik, R. L. 2003. Composition of the Continental Crust. *Treatise On Geochemistry*. 1–64. 15–16.
- Řanda, Z. 1976. Neutronová a gama aktivační analýza nerostných materiálů. *Radioiotypy*. 17 (2). 313–326.

Řanda, Z., Vobecký, M., Kuncíř, J., Benada, J. 1978. Multielement standards in routine reactor neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry*. 46. 95–107.

Řanda, Z., Špaček, B., Kuncíř, J., Benada, J. 1981. Nondestructive gama activation analysis of mineral materials. *Nuclear Information Centre*. 1–5.

Řanda, Z., Kreisinger, F. 1983. Tables of nuclear constants for gamma-activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* 77. 279–495.

Řanda, Z., Kučera, J., Soukal, I. 2003. Elemental characterization of the new Czech meteorite „Morávka“ by neutron and photon activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 257 (2). 275–283.

Řanda, Z., Kučera, J., Mizera, J., Frána, J. 2007. Comparison of the role of photon and neutron activation analyses for elemental characterization of geological, biological and environmental materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 271 (3). 589–596.

Sanders, J. R. 1983. The effect of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solutions. *European Journal of Soil Science*. 34 (2). 315–323.

Sedláčková, L., Svobodová, Z. 2015. Možné zdravotní riziko vyplývající z používání farmaceutických výrobků s obsahem ethylrtuti. *Chemické listy*. 109. 29–33.

Segebade, S. Weisse, H-P. Lutz, G. J. 1988. *Photon Activation Analysis*. Walter de Gruyter Inc. Berlin. p. 709. ISBN: 3110072505.

Soodan, R. K., Pakade, Y. B., Nagpal, A., Katnoria, J., K. 2014. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ekosystem. *Talanta*. 125 (1). 405–410.

- Soudek, P., Petrová, Š., Benešová, D., Kotyza, J., Vaněk, T. 2008. Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti. *Chemické listy*. 102. 346–352.
- Sparrow, G. 2005. *The Elements: Nickel*. Marshchall cavendish Benchmark Books. New York. p. 34. ISBN: 0761418113.
- Sysalová, J., Kučera, J., Drtinová, B., Červenka, R., Zvěřina, O., Komárek, J., Kameník, J. 2017. Mercury Species in formerly contaminated Soils and released Soil Gases. *Science of The Total Environment*. 584–585. 1032–1039.
- Száková, J. 2004. Single-purpose atomic absorption spectrometer AMA–254 for mercury determination and its performance in analysis of agricultural and environmental materials. *Chemical Papers*. 58 (5). 311–315.
- Šípková, A., Szákova, J., Tlustoš, P. 2014. Affinity of Selected Elements to Individual Fractions of Soil Organic Matter. *Water Air And Soil Pollution*. 225 (1). 300–305.
- Šrámek, V. 2005. *Chemie obecná a anorganická*. Nakladatelství Olomouc. Olomouc. 264 s. ISBN: 8071820997.
- Štětina, J. 2014. *Zdravotnictví a integrovaný záchranný systém při hromadných neštěstích a katastrofách*. Grada. Praha. 557 s. ISBN: 9788024745787.
- Tchounwou, B. P., Yedjou, C. G., Patlolla, K. A., Sutton, D. J. 2014. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS Journal*. 133–164.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M. R., Loftsa, S., Hill, M., T., R., Farago, M., E., Thorton, I. 2003. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*. 125. 213–225.

Watt, S. 2007. The Elements: Cobalt. Marschall Cavendish Benchmark. New York. p. 32. ISBN: 9780761422006.

Wells, D. P., Segebade, C. R. 2011. An Overview Of Activation Analysis Techniques And Applications. Application of Accelerators in Research and Industry: Twenty-first International Conference. 1336. 452–457.

Wenzel, W. W., Lombi, E., Adriano, D. C. 1999. Biogeochemical processes in the rhizosphere: role in phytoremediation of metal-polluted sites. In: Heavy metal stress in plants - From molecules to ecosystems. M. N. V. Prasad and J. Hagemeyer (eds) Springer-Verlag, Berlin, New York. Pp. 273–303.

Wuana, A. R., Okieimen, E. F. 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. International Scholarly Research Network Journal. 2011 (Volume). 1–20.

Yuita, K., Tadashi, T., Chieko, A., Sueo, A. 1991. Effect of moisture, temperature, and pH on the dissolution of the triad from soil. Soil Science and Plant Nutrition. 37 (1). 61–73.

13.2 Elektronické zdroje

Centrum výzkumu Řež. Výzkumná infrastruktura [online]. Centrum výzkumu Řež s.r.o. 2018. [cit. 2017-03-17]. Dostupné z <<http://cvrez.cz/vyzkumna-infrastruktura/>>

Centrum pro životní prostředí a hodnocení krajiny EKOTOXA, s.r.o. Riziková analýza a monitorování složek životního prostředí v Kutné Hoře a okolí [online]. 2003 [cit. 2017-03-24]. Dostupné z <<http://mu.kutnahora.cz/file/924/download/>>

Heraltová, L. Jaderné reaktory a jak to vlastně vše funguje [online]. Katedra jaderných reaktorů, FJFI ČVUT. 2011 [cit. 2018-03-17]. Dostupné z <<http://katedra->

reaktoru.cz/dokumenty/pripravny_kurz2011/jaderne_reaktory_a_jak_to_vlastne_vse_funguje_web.pdf>

Labguide. Periodická tabulka prvků [online]. 2014 [cit. 2018-03-17].

Dostupné z <http://labguide.cz/tabulky/periodicka-tabulka-prvku/>

Richter, R. Težké kovy v půdě – Multimediální učební texty z výživy rostlin [online].

Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU v Brně. Prosinec 2004 [cit. 2018-02-13].

Dostupné z

http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm>

Segebade, C., Berger, A. Photon Activation Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry [online]. Berlin, Germany. 2008 [cit. 2018-03-14]. Dostupné z

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470027318.a6211.pub2/full>>

Reichl, J., Všetická, M. Encyklopedie fyziky - Jaderný reaktor [online]. 5. 11. 2011. MFF

UK. Listopad 2011 [cit. 2018-3-18]. Dostupné z

<http://fyzika.jreichl.com/main.article/pdf/821-jaderny-reaktor>>

Škarpa a kol. Stanovení rizikových prvků v půdě a jejich hodnocení - Multimediální učební texty – Půda – kov – rostlina [online]. Ústav agrochemie, půdoznalství, mikrobiologie výživy rostlin, Mendelova univerzita v Brně. Prosinec 2011 [cit. 2017-03-17]. Dostupné z

http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/stranka.php?kod=2180>

Wagner, V. Kdy se bude jaderná fúze využívat pro výrobu energie? [online]. Objective Source E-Learning. 3. 12. 2008 [cit. 2017-09-12]. Dostupné z

<http://www.osel.cz/index.php?clanek=4120>>

WHO. International Agency for Research on Cancer [online]. WHO Headquarters in Geneva. 1993 [cit. 2018-03-07], Dostupné z <http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/cadmium.pdf?ua=1>

Zrůst, J. Riziko pěstování brambor v půdách kontaminovaných toxickými kovy [online]. Vědecký výbor fyto-sanitární a životního prostředí, Výzkumný ústav živočišné výroby. 2003 [cit. 2018-03-28]. Dostupné z <<http://www.phytopsanitary.org/old/projekty/2002/vvf-11-02.pdf>>

13.3 Vybrané legislativní dokumenty

ČR. Vyhláška 153/2016 ze dne 9. května 2016, o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. 2016. část 3. Dostupné také z <<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153#cast3>>

ČSN EN ISO 11464. Kvalita půdy - Úprava vzorků pro fyzikálně-chemické rozbor. 2011. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Praha. 16 s. Náhled dostupný z <http://csnonlinefirmy.unmz.cz/html_nahledy/83/51720/51720_nahled.htm>

13.4 Vysokoškolské kvalifikační práce / Nepublikované práce

Krausová, I. 2003. Radiochemické studium výtěžků prvků při rozkladu biologických materiálů oxidačním tavením v alkalickém prostředí. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze. 27 s.

Krausová, I. 2005. Stanovení ¹²⁹I ve vzorcích životního prostředí neutronovou aktivační analýzou. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze. 47 s.

Kučera, J. 2002. Radiochemické separace v NAA biologických materiálů. Habilitační práce. ÚJF AV ČR. 2002. 52 s.

13.5 Ostatní zdroje

Pracovní návod pro analyzátor AMA-254. Praha, Altec, s.r.o. 2002.

14. SEZNAM ZKRATEK

AA – aktivační analýza

AAS – atomová absorpční spektrometrie

AFS – atomová fluorescenční spektrometrie

CCA – směs chromu, mědi a arsenu

CPAA – aktivační analýza s využitím nabitých částic

CRM – certifikovaný referenční materiál

DDT – dichlordifenyltrichlorethan

EDS – elektronová spektroskopie

GAA – gamma (fotonová) aktivační analýza

GC-IFS – plynová chromatografie s atomovou fluorescenční spektrometrií

HK – huminové kyseliny

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

IDMS – hmotnostní spektrometrie s izotopovým ředěním

INAA – instrumentální neutronová aktivační analýza

IPAA – instrumentální fotonová aktivační analýza

NAA – neutronová aktivační analýza

NIST – National Institute of Standards and Technology

OH – hydroxylové skupiny

PAA – fotonová aktivační analýza

PIXE – částicemi indukovaná spektrometrie

PT – periodická tabulka

RNAA – radiochemická neutronová aktivační analýza

RM – referenční materiál

SH – sulfohydroxylové skupiny

TK – těžké kovy

U – rozšířená kombinovaná nejistota

UV – ultrafialové

XRF – rentgenová fluorescence

15. SEZNAM TABULEK

- Tab. 1 Nejdůležitější zdroje kontaminace rizikovými prvky (Kafka a Punčochářová, 2002)
- Tab. 2 Vanad a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 3 Chrom a jeho charakteristiky (Lepora, 2006)
- Tab. 4 Kobalt a jeho charakteristiky (Greenwood a Earnshaw, 1993)
- Tab. 5 Nikl a jeho charakteristiky (Sparrow, 2005)
- Tab. 6 Měď a její charakteristiky (Greenwood a Earnshaw, 1993)
- Tab. 7 Zinek a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 8 Rtuť a její charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 9 Brom a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 10 Molybden jeho charakteristiky (Lepora, 2007)
- Tab. 11 Kadmium a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 12 Wolfram a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 13 Rtuť a její charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 14 Olovo a jeho charakteristiky (Bencko et al., 1995)
- Tab. 15 Vliv redox potenciálu a hodnoty pH na přístupnost prvků rostlinám (Kabata-Pendias, 2010).
- Tab. 16 Typické rostliny používané při fytoremediačních aplikacích (Soudek et al., 2008)
- Tab. 17 Dostupnost, distribuce a působení prvků (Kabata-Pendias, 2004)
- Tab. 18 Přehled výhod a nevýhod metody NAA (Řanda, 1976; Řanda et al., 2007; Krausová et al., 2015)
- Tab. 19 Přehled výhod a nevýhod metody PAA (Řanda, 1976)
- Tab. 20 Odběrová místa vzorků půd na haldě se souřadnicemi
- Tab. 21 Jaderné reakce a parametry analytických radionuklidů při studiu prvků metodou INAA (Blaauw, 1996; Řanda et al., 1978)
- Tab. 22 Studované produkty fotojaderných reakcí (γ , n) (Řanda a Kreisinger, 1983)
- Tab. 23 Porovnání referenčních obsahů vanadu v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 24 Porovnání referenčních obsahů chromu v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 25 Porovnání referenčních obsahů kobaltu v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 26 Porovnání referenčních obsahů niklu v referenčních materiálech a při analýzách

- Tab. 27 Porovnání referenčních obsahů mědi v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 28 Porovnání referenčních obsahů zinku v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 29 Porovnání referenčních obsahů arsenu v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 30 Porovnání referenčních obsahů bromu v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 31 Porovnání referenčních obsahů kadmia v referenčních materiálech a při analýze
- Tab. 32 Porovnání referenčních obsahů olova v referenčním materiálu a při analýze
- Tab. 33 Porovnání referenčních obsahů rtuti v referenčním materiálu a při analýze
- Tab. 34 Vyhodnocení půdní reakce
- Tab. 35 Vyhodnocení analýzy rozptylu (ANOVY) (STATISTICA 12)
- Tab. 36 Vyhodnocení ANOVY po standardizaci dat (STATISTICA 12)

16. SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Halda v létě 2017 (pohled od vstupu z lesa)
- Obr. 2 Halda v létě 2017 (pohled směrem k Brandýsku)
- Obr. 3 Pohled na materiál haldy (v popředí kusy železa) (Cílek, 2002)
- Obr. 4 Vybrané rizikové prvky (labguide.cz)
- Obr. 5 Jaderný reaktor v Řeži (LVR 15) (CVRez.cz, 2018)
- Obr. 6 Schéma miktrotronu (Chvátil et al., 2005)
- Obr. 7 Pole, použité pro odebrání pozadřového vzorku
- Obr. 8 Pohled z pole na zkoumanou haldu
- Obr. 9 Lokalizace odběrových míst vzorků půd na haldě
- Obr. 10 Vzorek půdy na INAA
- Obr. 11 Pneumatický lis MP250
- Obr. 12 Tablety vzorků půd na IPAA
- Obr. 13 Připravené vzorky půdních roztoků
- Obr. 14 Vzorky půd ve třepačce
- Obr. 15 Filtrování půdního roztoku
- Obr. 16 pH metr
- Obr. 17 Kontaminovaná lokalita M₁₀

17. SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Vanad a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 2 Chrom a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 3 Kobalt a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 4 Nikl a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 5 Měď a její koncentrace v odběrových místech

Graf 6 Zinek a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 7 Arsen a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 8 Brom a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 9 Kadmium a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 10 Wolfram a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 11 Olovo a jeho obsahy v odběrových místech

Graf 12 Rtuť a její obsahy v odběrových místech

Graf 13 Koncentrace prvků v jednotlivých lokalitách (STATISTICA 12)

Graf 14 Rozdíly mezi jednotlivými lokalitami po standardizaci dat (STATISTICA 12)

18. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Prostředí haldy a rostlinná vegetace na haldě

Obrázek 1, 2 Cesta, podél které byly odebírány vzorky

Obrázek 3 a 4 Rostlinná vegetace na haldě

Příloha 2 Potřeby na přípravu tablet

Obrázek 1 Tabletovačka, Obrázek 2 Polyethylenová folie, Obrázek 3 Automatické váhy
METLER TOLEDO

Příloha 3 Mikrotronová laboratoř v Žižkovském tunelu

Příloha 4 Tabulka Sheffeho testu

Příloha 5 Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí
lučavkou královskou ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) (Příloha vyhlášky č. 153/2016 Sb.)

Příloha 6 Vyhodnocení obsahu hafnia a skandia ve vzorcích pomocí INAA

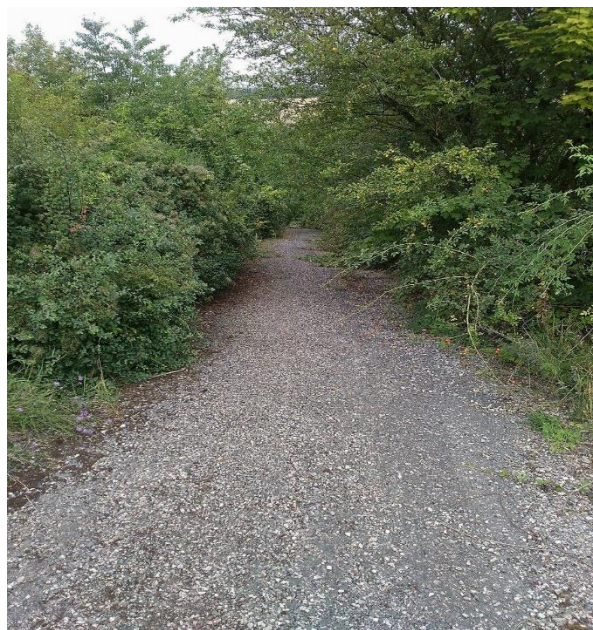
Příloha 7 Zdrojové tabulky ke grafům (1–12)

Zdrojová tabulka 1–12

Příloha 8 Porovnání INAA s různými metodami

Tabulka 1 Srovnání NAA s metodou XRF, AAS a PIXE

Příloha 1 Prostředí haldy a rostlinná vegetace na haldě



Obrázek 1, 2 Cesta, podél které byly odebírány vzorky



Obrázek 3, 4 Rostlinná vegetace na haldě

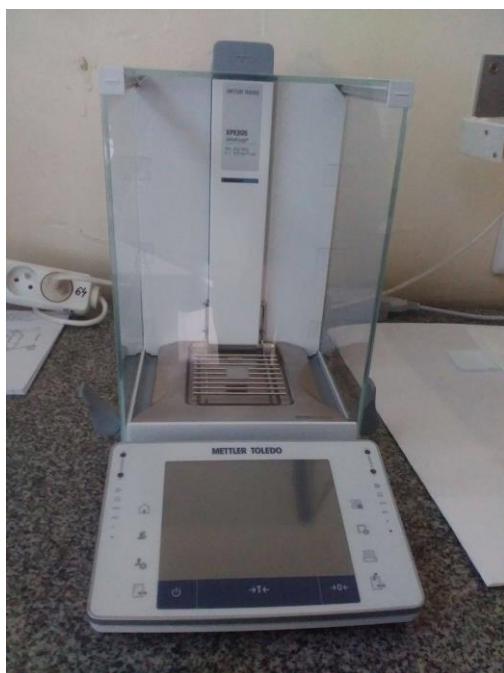
Příloha 2 Potřeby na přípravu tablet



Obrázek 1 Tabletovačka

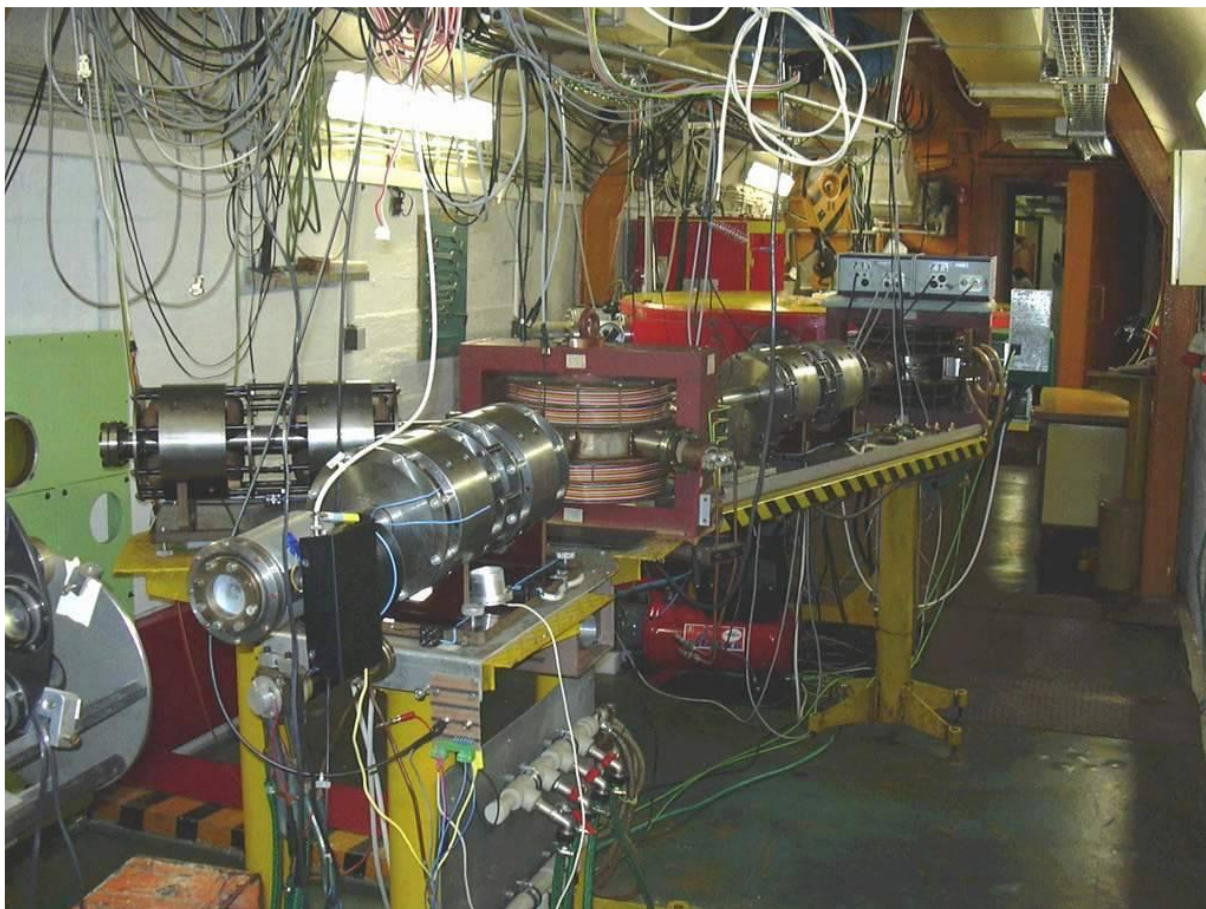


Obrázek 2 Polyethylenová folie



Obrázek 3 Automatické váhy METLER TOLEDO

Příloha 3 Mikrotronová laboratoř v Žižkovském tunelu



Příloha 4 Tabulka Sheffeho testu

Scheffeho test, proměn.:koncent.(tabulky statistika)														
Označ. rozdíly jsou významné na hlad. $p < ,05000$														
lokality	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}	{12}	{13}	{14}
	M=-,5112	M=-,1886	M=,13117	M=-,7161	M=,27171	M=,89262	M=,31611	M=-,2722	M=1,6291	M=-,5565	M=-,5791	M=-,5480	M=-,54720	M=-,4161
M1 {1}		0,999984	0,975236	1,000000	0,881916	0,045891	0,829450	1,000000	0,000005	1,000000	1,000000	1,000000	0,429026	1,000000
M2 {2}	0,999984		0,999985	0,996143	0,999065	0,387984	0,997537	1,000000	0,000502	0,999923	0,999848	0,999941	0,924757	1,000000
M3 {3}	0,975236	0,999985		0,802104	1,000000	0,903033	1,000000	0,999781	0,019339	0,955872	0,942764	0,960152	0,999691	0,994432
M4 {4}	1,000000	0,996143	0,802104		0,561181	0,006148	0,477435	0,999369	0,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,136799	0,999993
M5 {5}	0,881916	0,999065	1,000000	0,561181		0,981678	1,000000	0,994761	0,067643	0,828242	0,797039	0,839183	0,999998	0,955784
M6 {6}	0,045891	0,387984	0,903033	0,006148	0,981678		0,990788	0,253541	0,924277	0,030656	0,024848	0,033115	0,999963	0,098685
M7 {7}	0,829450	0,997537	1,000000	0,477435	1,000000	0,990788		0,988839	0,095633	0,764312	0,727980	0,777296	1,000000	0,927489
M8 {8}	1,000000	1,000000	0,999781	0,999369	0,994761	0,253541	0,988839		0,000164	0,999996	0,999991	0,999997	0,839591	1,000000
M10 {9}	0,000005	0,000502	0,019339	0,000000	0,067643	0,924277	0,095633	0,000164		0,000002	0,000002	0,000003	0,386894	0,000021
M11 {10}	1,000000	0,999923	0,955872	1,000000	0,828242	0,030656	0,764312	0,999996	0,000002		1,000000	1,000000	0,349166	1,000000
M12 {11}	1,000000	0,999848	0,942764	1,000000	0,797039	0,024848	0,727980	0,999991	0,000002	1,000000		1,000000	0,311984	1,000000
M14 {12}	1,000000	0,999941	0,960152	1,000000	0,839183	0,033115	0,777296	0,999997	0,000003	1,000000	1,000000		0,363585	1,000000
M15 {13}	0,429026	0,924757	0,999691	0,136799	0,999998	0,999963	1,000000	0,839591	0,386894	0,349166	0,311984	0,363585		0,607091
M16 {14}	1,000000	1,000000	0,994432	0,999993	0,955784	0,098685	0,927489	1,000000	0,000021	1,000000	1,000000	1,000000	0,607091	

Příloha 5 Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou (mg.kg^{-1} sušiny) (Příloha vyhlášky č. 153/2016 Sb.)

Kategorie půd	Preventivní hodnota ¹⁾										
	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg ²⁾	Ni	Pb	V	Zn
Běžné půdy ³⁾	20	2.0	0.5	30	90	60	0,3	50	60	130	120
Lehké půdy ⁴⁾	15	1.5	0.4	20	55	45	0,3	45	55	120	105

Příloha 6 Vyhodnocení obsahu hafnia a skandia ve vzorcích pomocí INAA

vzorek	Scandium (mg·kg⁻¹)	Hafnium (mg·kg⁻¹)
M ₁	18,69	6,53
M ₂	12,09	5,29
M ₃	5,52	3,63
M ₄	6,59	4,33
M ₅	9,41	4,56
M ₆	6,78	3,83
M ₇	7,17	4,65
M ₈	8,79	4,39
M ₁₀	5,76	3,74
M ₁₁	7,12	7,99
M ₁₂	8,73	7,52
M ₁₄	7,52	13,49
M ₁₅	13,06	6,09
M ₁₆	9,13	6,82

Příloha 7 Zdrojové tabulky ke grafům (1–12)

Tabulka 1 Zdrojová tabulka ke Grafu 1 (obsahy vanadu v odběrových místech)

vzorek	V-0 (*)	V-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U V-0	U V-1
M ₁		147,56	138	130	74,04		7,58
M ₂	165,43	157,64	138	130	74,04	8,21	7,98
M ₃	208,44	182,12	138	130	74,04	10,45	9,358
M ₄	54,725	56,011	138	130	74,04	3,66	3,73
M ₅	159,88	181,46	138	130	74,04	8,29	9,13
M ₆	221,29	181,19	138	130	74,04	10,51	8,95
M ₇	146,87	102,4	138	130	74,04	7,47	5,63
M ₈	114,72	86,22	138	130	74,04	6,31	4,96
M ₉	134,22	52,68	138	130	74,04	8,04	5,88
M ₁₀	58,625	67,96	138	130	74,04	4,03	4,19
M ₁₂	63,206	72,79	138	130	74,04	4,19	4,51
M ₁₄	50,918	59,53	138	130	74,04	3,88	3,95
M ₁₅	132,25	132,88	138	130	74,04	9,04	7,13
M ₁₆	99,676	91,56	138	130	74,04	5,53	5,29

* množství vanadu ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 2 Zdrojová tabulka ke Grafu 2 (obsahy chromu v odběrových místech)

	Cr-0 (*)	Cr-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U Cr-0	U Cr-1
M ₁	209,09	153,58	135	90	99,37	8,55	6,32
M ₂	2088,3	2088,8	135	90	99,37	84,59	84,61
M ₃	7880,8	10582	135	90	99,37	319,24	428,66
M ₄	198,6	168,6	135	90	99,37	8,05	6,89
M ₅	6135	7659	135	90	99,37	248,52	310,26
M ₆	4657,5	4762,9	135	90	99,37	188,67	192,94
M ₇	4298,3	3048	135	90	99,37	174,12	123,47
M ₈	1134,4	1251,4	135	90	99,37	45,99	50,73
M ₉	5903,3	3515,2	135	90	99,37	236,32	140,72
M ₁₀	138,78	122,35	135	90	99,37	5,58	4,93
M ₁₂	289,25	131,27	135	90	99,37	11,62	5,33
M ₁₄	72,807	72,015	135	90	99,37	2,96	2,93
M ₁₅	690,37	659,93	135	90	99,37	27,67	26,46
M ₁₆	325,66	305,32	135	90	99,37	13,09	12,27

* množství chromu ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 3 Zdrojová tabulka ke Grafu 3 (obsahy kobaltu v odběrových místech)

vzorek	Co-0 (*)	Co-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U Co-0	U Co-1
M ₁	17,63	21,9	26,6	30	10,79	0,72	0,89
M ₂	21,61	23,00	26,6	30	10,79	0,87	0,93
M ₃	12,88	16,63	26,6	30	10,79	0,53	0,68
M ₄	6,55	8,14	26,6	30	10,79	0,27	0,34
M ₅	23,79	38,66	26,6	30	10,79	0,96	1,56
M ₆	83,83	56,55	26,6	30	10,79	3,37	2,27
M ₇	64,8	40,29	26,6	30	10,79	2,61	1,62
M ₈	16,68	13,10	26,6	30	10,79	0,67	0,53
M ₉	134,02	140,61	26,6	30	10,79	5,37	5,64
M ₁₀	8,53	9,84	26,6	30	10,79	0,35	0,4
M ₁₂	15,33	13,43	26,6	30	10,79	0,62	0,55
M ₁₄	7,44	9,23	26,6	30	10,79	0,31	0,38
M ₁₅	22,44	19,68	26,6	30	10,79	0,91	0,77
M ₁₆	13,89	14,64	26,6	30	10,79	0,56	0,59

* množství kobaltu ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 4 Zdrojová tabulka ke Grafu 4 (obsahy niklu v odběrových místech)

(* množství niklu ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹)

(** rozšířené kombinované nejistoty – U)

vzorek	Ni - 0 - INAA	Ni - 1 - INAA	zemská kůra	norma	pozadí - INAA	Ni - 0 - IPAA	Ni - 1 - IPAA	pozadí - IPAA	nejist.Ni - 0	nejist. Ni - 1	nejist. Ni - 0 - IPAA	nejist. Ni - 1 - IPAA
M ₁	70,386	51,994	59	50	33,99025	85,353	70,749	46,5156	12,45688	12,1996	5,999557	5,327564
M ₂	109,11	116,84	59	50	33,99025	169,79	128,22	46,5156	11,75151	12,47365	9,533009	7,777534
M ₃	133,83	333,93	59	50	33,99025	197,69	271,62	46,5156	23,3203	19,97131	13,60475	16,27265
M ₄	32,607	24,36 - detL (množství pod detL)	59	50	33,99025	37,559	36,431	46,5156	7,869306	u množství prvku pod det. 1. se nejistota nepočítala	4,850762	4,497752
M ₅	172,94	182,8	59	50	33,99025	209,46	340,88	46,5156	7,005586	15,40912	13,57618	18,34429
M ₆	551,94	184,24	59	50	33,99025	587,4	748,41	46,5156	27,53091	13,81132	28,54643	34,60731
M ₇	560,48	374,55	59	50	33,99025	672,66	774,13	46,5156	27,89006	20,25675	31,80082	33,22678
M ₈	127,75	64,732	59	50	33,99025	137,02	94,334	46,5156	11,31219	9,924072	9,926302	8,035042
M ₉	875,56	793,98	59	50	33,99025	958,18	800,92	46,5156	39,23486	36,0187	41,72035	36,95532
M ₁₀	41,472	45,722	59	50	33,99025	61,853	45,942	46,5156	6,86588	7,212891	4,943846	5,619847
M ₁₂	76,591	40,566	59	50	33,99025	88,355	85,386	46,5156	9,282172	8,281829	7,308278	7,212646
M ₁₄	28,778	31,967	59	50	33,99025	39,263	215,1	46,5156	7,604444	7,948231	3,766761	13,04748
M ₁₅	164,67	130,26	59	50	33,99025	224,18	177,94	46,5156	14,40542	13,09151	12,58678	10,60743
M ₁₆	68,493	60	59	50	33,99025	103,3	90,526	46,5156	9,604506	9,349294	7,569825	7,063929

Tabulka 5 Zdrojová tabulka ke Grafu 5 (obsahy mědi v odběrových místech)

vzorek	Cu-0 (*)	Cu-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U Cu-0	U Cu-1
M ₁	157,34	136,31	27	60	83,22	7,31	6,53
M ₂	151,24	153,03	27	60	83,22	6,86	7,07
M ₃	286,67	234,5	27	60	83,22	12,82	10,17
M ₄	83,794	70,019	27	60	83,22	4,70	4,24
M ₅	289,62	549,49	27	60	83,22	13,03	24,10
M ₆	356,49	342,08	27	60	83,22	15,38	15,15
M ₇	262,17	371,29	27	60	83,22	12,02	16,41
M ₈	259,3	182,92	27	60	83,22	11,79	8,95
M ₉	524,06	865,86	27	60	83,22	21,71	35,62
M ₁₀	60,434	47,819	27	60	83,22	3,47	3,13
M ₁₂	103,3	62,252	27	60	83,22	5,53	5,27
M ₁₄	50,38	47,593	27	60	83,22	6,01	6,02
M ₁₅	504,82	373,7	27	60	83,22	21,82	16,63
M ₁₆	114,68	91,487	27	60	83,22	6,94	6,48

* množství mědi ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 6 Zdrojová tabulka ke Grafu 6 (obsahy zinku v odběrových místech)

vzorek	Zn-0 (*)	Zn-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U Zn-0	U Zn-1
M ₁	136,86	125,7	72	120	118,68	5,84	5,41
M ₂	828,5	679,91	72	120	118,68	33,49	27,54
M ₃	2013,2	1852	72	120	118,68	81,01	74,53
M ₄	168,74	119,1	72	120	118,68	6,98	4,89
M ₅	2135,9	1850,6	72	120	118,68	86,39	74,47
M ₆	801,75	464,34	72	120	118,68	32,43	18,91
M ₇	847,13	539,41	72	120	118,68	34,26	21,92
M ₈	408,79	243,61	72	120	118,68	16,66	10,06
M ₉	4795,1	3957,5	72	120	118,68	192,34	158,81
M ₁₀	149,54	154,36	72	120	118,68	6,19	6,39
M ₁₂	202,34	131,81	72	120	118,68	8,37	5,56
M ₁₄	46,189	53,429	72	120	118,68	2,18	2,46
M ₁₅	3676,7	3085,5	72	120	118,68	147,59	123,86
M ₁₆	247,25	223,3	72	120	118,68	10,17	9,22

* množství zinku ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 7 Zdrojová tabulka ke Grafu 7 (obsahy arsenu v odběrových místech)

vzorek	As-0 (*)	As-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U As-0	U As-1
M ₁	12,35	13,58	2,5	30	13,51	0,5	0,56
M ₂	22,28	21,54	2,5	30	13,51	0,91	0,88
M ₃	21,99	21,83	2,5	30	13,51	0,90	0,89
M ₄	8,33	8,58	2,5	30	13,51	0,35	0,36
M ₅	30,36	28,96	2,5	30	13,51	1,23	1,18
M ₆	33,12	13,91	2,5	30	13,51	1,35	0,58
M ₇	10,34	18,37	2,5	30	13,51	0,44	0,76
M ₈	12,97	14,47	2,5	30	13,51	0,53	0,60
M ₉	136	65,63	2,5	30	13,51	5,49	2,66
M ₁₀	13,89	15,47	2,5	30	13,51	0,57	0,63
M ₁₂	12,68	11,91	2,5	30	13,51	0,52	0,49
M ₁₄	8,31	10,61	2,5	30	13,51	0,36	0,45
M ₁₅	28,25	23,12	2,5	30	13,51	1,16	0,95
M ₁₆	17,42	15,47	2,5	30	13,51	0,72	0,64

* množství arsenu ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 8 Zdrojová tabulka ke Grafu 8 (obsahy bromu v odběrových místech)

vzorek	Br-0 (*)	Br-1 (*)	norma (*)	pozadí (*)	U Br-0	U Br-1
M ₁	1,52	1,15	40	5,59	0,11	0,10
M ₂	2,15	2,39	40	5,59	0,12	0,13
M ₃	1,98	1,19	40	5,59	0,11	0,08
M ₄	2,09	2,39	40	5,59	0,12	0,13
M ₅	1,09	1,06	40	5,59	0,09	0,09
M ₆	3,65	2,45	40	5,59	0,19	0,14
M ₇	1,33	2,45	40	5,59	0,11	0,14
M ₈	1,78	3,19	40	5,59	0,11	0,16
M ₉	1,24	0,81	40	5,59	0,09	0,08
M ₁₀	3,56	4,01	40	5,59	0,16	0,18
M ₁₂	3,38	2,89	40	5,59	0,16	0,15
M ₁₄	2,84	3,85	40	5,59	0,15	0,19
M ₁₅	5,31	4,13	40	5,59	0,24	0,19
M ₁₆	4,39	3,63	40	5,59	0,20	0,18

* množství bromu ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 9 Zdrojová tabulka ke Grafu 9 (obsahy kadmia v odběrových místech)

vzorek	Cd-0 (*)	Cd-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U Cd-0	U Cd-1
M ₁	5,84 – det. l. množství pod det. l.	5,56945 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	**	**
M ₂	7,43	4,69 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	1,41	**
M ₃	14,51	3,64 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	1,31	**
M ₄	4,02 - det. L.	3,77 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	**	**
M ₅	16,93	15,80	0.08	0,5	7,77	1,49	1,99
M ₆	16,06	6,29 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	2,27	**
M ₇	5,80 – det. l. množství pod det. l.	3,79 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	**	**
M ₈	5,03 – det. l. množství pod det. l.	10,96	0.08	0,5	7,77	**	1,63
M ₉	139,46	91,23	0.08	0,5	7,77	5,92	5,3
M ₁₀	2,45 – det. l. množství pod det. l.	2,58 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	**	**
M ₁₂	3,06 – det. l. množství pod det. l.	4,63	0.08	0,5	7,77	**	2,39
M ₁₄	3,36 – det. l. množství pod det. l.	3,32 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	**	**
M ₁₅	19,87	15,26	0.08	0,5	7,77	1,64	1,43
M ₁₆	8,26	2,86 – det. l. množství pod det. l.	0.08	0,5	7,77	**	1,02

* množství kadmia ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

** pro množství prvků pod detekčním limitem nebyly počítány nejistoty

Tabulka 10 Zdrojová tabulka ke Grafu 10 (obsahy wolframu v odběrových místech)

vzorek	W-0 (*)	W-1 (*)	zemská kůra (*)	Pozadí (*)	U Wo-0	U Wo-1
M ₁	5,51	4,39	1	6,75	0,33	0,29
M ₂	41,66	46,42	1	6,75	1,71	1,90
M ₃	62,75	56,12	1	6,75	2,56	2,29
M ₄	5,11	3,88	1	6,75	0,28	0,24
M ₅	50,46	48,23	1	6,75	2,07	1,98
M ₆	101,2	346,82	1	6,75	4,11	14,00
M ₇	310,3	243,62	1	6,75	12,53	9,85
M ₈	202,67	56,07	1	6,75	8,19	2,29
M ₉	220,49	252,82	1	6,75	8,89	10,19
M ₁₀	6,79	5,55	1	6,75	0,33	0,28
M ₁₂	10,04	6,51	1	6,75	0,46	0,34
M ₁₄	2,21	2,07	1	6,75	0,26	0,24
M ₁₅	163,04	134,81	1	6,75	6,59	5,46
M ₁₆	20,59	17,56	1	6,75	0,88	0,77

* množství wolframu ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 11 Zdrojová tabulka ke Grafu 12 (obsahy rtuti v odběrových místech)

vzorek	Hg-1 (*)	zemská kůra (*)	Norma (*)	pozadí
M ₁	0,36	0.03	0,3	0,26
M ₂	0,24	0.03	0,3	0,26
M ₃	0,39	0.03	0,3	0,26
M ₄	0,11	0.03	0,3	0,26
M ₅	0,51	0.03	0,3	0,26
M ₆	2,79	0.03	0,3	0,26
M ₇	0,43	0.03	0,3	0,26
M ₈	0,24	0.03	0,3	0,26
M ₉	0,63	0.03	0,3	0,26
M ₁₀	0,21	0.03	0,3	0,26
M ₁₂	0,16	0.03	0,3	0,26
M ₁₄	0,14	0.03	0,3	0,26
M ₁₅	1,28	0.03	0,3	0,26
M ₁₆	0,24	0.03	0,3	0,26

* množství rtuti ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

Tabulka 12 Zdrojová tabulka ke Grafu 11 (obsahy olova v odběrových místech)

Pb	Pb-0 (*)	Pb-1 (*)	zemská kůra (*)	norma (*)	pozadí (*)	U Pb-0	U Pb-1
M ₁	61,08- det. l. (množství pod det. l.)	51,2 - det. l. (množství pod det. l.)	11	60	46,29	**	**
M ₂	197,74	152,29	11	60	46,29	48,35	27,72
M ₃	486,37	425,15	11	60	46,29	5,06	63,18
M ₄	47,92	31,31-det. l. (množství pod det. l.)	11	60	46,29	211,3	**
M ₅	464,38	508,53	11	60	46,29	40,38	39,16
M ₆	225,26	229	11	60	46,29	23,68	20,40
M ₇	208,69	140,83	11	60	46,29	23,06	13,23
M ₈	631,06	441,59	11	60	46,29	35,52	27,12
M ₉	1944,9	1255,6	11	60	46,29	120,63	90,54
M ₁₀	122,69	174,1	11	60	46,29	8,21	28,75
M ₁₂	68,64	92,14	11	60	46,29	16,57	12,43
M ₁₄	34,19	1401,5	11	60	46,29	4,69	61,59
M ₁₅	1375,1	1151,1	11	60	46,29	59,24	50,12
M ₁₆	94,031	80,82	11	60	46,29	8,49	7,79

* množství olova ve vzorcích, v zemské kůře, ve vzorku pozadí a normě je v mg.kg⁻¹

** pro množství prvků pod detekčním limitem nebyly počítány nejistoty

Příloha 8 Porovnání INAA s různými metodami

Tabulka 1 Srovnání NAA s metodou XRF, AAS a PIXE (Ahuja et al., 2015)

	Přímé měření analytu			Možné problémy	Náklady	Multielementní analýza
	Volné ionty/elementy	Ionty /elementy (komplexy)	Celková koncentrace iontů			
XRF	X	-----	X	Překrytí pozadím	vysoké	ANO
AAS	X	X	X	Matricový efekt, nelze více prvků	vysoká	NE
NAA	X	X	X	Potřeba jaderného reaktoru	Velmi vysoká	ANO
PIXE	X	---	---	Překrytí pozadím	vysoká	ANO