

**JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH**  
**ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA**

Disertační práce

**Výskyt a interakce jódu v přírodním prostředí se  
zaměřením na hydrosféru**

**Mgr. Martin Šeda**

**Školitel:** prof. Ing. Martin Křížek, CSc.

**Školitel-specialista:** Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

**Studijní obor:** Zemědělská chemie

listopad 2013

Rád bych poděkoval vedoucímu disertační práce, prof. Ing. Martinu Křížkovi, CSc., za odborné vedení, a celému kolektivu katedry aplikované chemie ZF za vytvoření příjemné a přátelské atmosféry na pracovišti.

Děkuji svému školiteli-specialistovi, Ing. Jaroslavu Švehlovi, CSc., za pomoc při zpracování vzorků a za pomoc v technických záležitostech.

Také bych chtěl poděkovat prof. Ing. Pavlu Kalačovi, CSc. za neocenitelnou pomoc a užitečné rady nejen při přípravě rukopisů.

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně na základě vlastních zjištění a za pomoci uvedené literatury.

V Českých Budějovicích dne 11.11.2013

.....

# OBSAH

OBSAH.....	4
SERZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	5
SOUHRN.....	6
SUMMARY.....	8
1. ÚVOD.....	10
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	11
2.1 Biogeochemický cyklus jódu.....	11
2.2 Význam jódu pro živočichy.....	14
2.3 Jód v potravě.....	16
2.4 Jód v rostlinách.....	19
2.5 Jód v půdě.....	21
2.6 Jód v hydrosféře.....	24
2.7 Radioaktivní jód.....	26
2.8 Analytické možnosti stanovení jódu.....	27
2.9 Principy metody ICP-MS.....	29
3. CÍLE PRÁCE.....	31
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	32
4.1 Instrumentální vybavení.....	32
4.2 Základní parametry metody.....	33
4.3 Použité chemikálie a materiál.....	34
4.4 Odběr vzorku a příprava k analýze.....	35
4.5 Analýza pomocí ICP-MS.....	38
4.6 Obsah jódu v povrchových vodách.....	40
4.7 Obsah jódu ve srážkách.....	42
4.8 Obsah jódu v lyzimetrických vodách.....	44
4.9 Jód a ČOV.....	45
5. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	47
5.1 Optimalizace metody.....	47
5.3 Obsah jódu v tocích v povodí řeky Blanice.....	52
5.4 Obsah jódu v tocích v oblasti Jeseníků.....	56
5.5 Vliv ČOV na obsah jódu v recipientech.....	59
5.6 Obsah jódu ve srážkové vodě.....	62
5.7 Vliv vulkanické aktivity na obsah jódu ve srážkách.....	64
5.8 Obsah jódu v lyzimetrických vodách.....	66
5.9 Obsah jódu v půdě a v rostlinách.....	68
6. ZÁVĚR.....	69
7. SEZNAM LITERATURY.....	71
8. PŘÍLOHY.....	80

## Seznam použitých zkratek a symbolů

AAS	atomová absorpční spektroskopie
ČOV	čistírna odpadních vod
EU	Evropská unie
GC	plynová chromatografie
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICPS	integrated counts per second = počet impulzů za sekundu
JU	Jihočeská univerzita
LC <sub>50</sub>	Koncentrace zkoumané akutně působící škodliviny, při které uhynie polovina testovaných subjektů
MS	hmotnostní spektrometrie
NAA	neutronová aktivační analýza
PE	polyethylen
RSD	relativní směrodatná odchylka
UV	ultrafialová oblast spektra
VIS	viditelná oblast spektra
ZF	Zemědělská fakulta

## SOUHRN

**Klíčová slova:** jód, jodidy, hydrosféra, ICP-MS, řeka Blanice, sopka Eyjafjallajökull, povrchové vody, odpadní vody, srážky.

Jód je významný, pro vyšší živočichy esenciální prvek. Velká část světové populace trpí nedostatkem jódu; objasnění přenosu a mobility tohoto elementu v životním prostředí, ve vodách, v půdě, ve vzduchu i v organismech, je proto velice důležité.

Cílem práce bylo zejména vypracování a optimalizace metody stanovení velmi nízkých koncentrací jódu ve vodách technikou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Bylo prokázáno, že vliv typu filtru během úpravy vzorku nemá statisticky významný vliv na zvýšení obsahu nečistot v analytu. Jako interní standard byl doporučen antimon oproti běžně užívaným prvkům (tellur nebo indium). Vzorky nebyly konzervovány, kyselina dusičná způsobovala vytěkání části jódu ze vzorku, přídavek vodného roztoku amoniaku neměl statisticky průkazný vliv.

Metodika stanovení byla ověřena na několika souborech vzorků vod, a to jak srážkových, tak povrchových a lyzimetrických. U povrchových vod byla v období podzimu 2009 až léta 2010 sledována část řeky Blanice (oblast jihočeské části Šumavy) včetně hlavních přítoků. Průměrný obsah jódu v odebraných vzorcích z řeky Blanice se pohyboval v rozmezí  $1,48 \pm 0,30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (duben 2010) a  $3,05 \pm 0,38 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (červenec 2010). Průměrný obsah jódu v odebraných vzorcích ze všech přítoků řeky Blanice se pohyboval v rozmezí  $2,52 \pm 1,63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (březen 2010) a  $3,67 \pm 1,37 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (červenec 2010). Koncentrace jódu ve sledovaných povrchových vodách se v průběhu toků nijak významně neměnila.

Další dva sledované potoky se nacházely v okolí Rapotína (oblast Jeseníků). Průměrné hodnoty obsahu jódu na odběrných místech byly následující: Annov (horní část)  $1,60 \pm 0,65 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Annov (dolní část)  $1,88 \pm 1,18 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Salaš (horní část)  $1,77 \pm 0,92 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Salaš (dolní část)  $1,42 \pm 0,58 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Obecně vzato data naznačují, že oblast Šumavy je na jód mírně bohatší než Jeseníky.

Srážkové vody odebírané v jižních Čechách (Arnoštov na Šumavě a České Budějovice) i v Jeseníkách (Rapotín) obsahovaly jód méně, jen výjimečně překračovaly

3 mikrogramy na litr vody. Situace byla odlišná na jaře roku 2010 během výskytu sopečného prachu a popela nad Českou republikou. Ten pocházel z náhlé aktivity islandské sopky Eyjafjallajökull. V tomto období byly koncentrace několikanásobně zvýšené na všech sběrných stanovištích, což nepřímo dokazuje, že se jód během sopečných erupcí může uvolňovat a přenášet atmosférou na velké vzdálenosti.

Ukázalo se, že čistírny odpadních vod (ČOV) jód v odpadních vodách eliminují jen částečně, avšak ČOV ve sledovaném regionu byly příliš malé na to, aby mohl být zhodnocen celkový dopad na životní prostředí. Maximální hodnota obsahu jódu na výpusti ČOV Prachatice byla  $28,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , což je několikanásobně více, než činí přirozené hodnoty v Živném potoce, kam odtok ústí. U velkých čistíren by byl výzkum této problematiky mnohem zajímavější.

Z vlastních lyzimetrů instalovaných na Šumavě v lokalitě Arnoštov byly odebrány vzorky lyzimetrických vod ze tří blízkých pozemků. Nejvyšší koncentrace jódu byly nalezeny na pozemku, kde je pasen dobytek. Tyto hodnoty byly statisticky významně vyšší (průměr  $4,38 \pm 1,74 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) oproti hodnotám na pozemcích využívaných jako sečená louka (průměr  $2,69 \pm 1,19 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) nebo nesečený, ladem ponechaný pozemek (průměr  $2,25 \pm 1,39 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Jód tedy pravděpodobně pocházel z moči a výkalů skotu.

Tato práce přispívá k celkovým současným poznatkům o jódu, zejména k části týkající se stanovení jódu v oblasti hydrosféry.

## SUMMARY

**Keywords:** iodine, iodide, hydrosphere, ICP-MS, Blanice River, Eyjafjallajökull Volcano, surface water, wastewater, precipitation.

Iodine is an important element essential for higher animals. A large part of the global human population suffers from a lack of iodine; elucidation of transfer and mobility of this element in the environment, water, soil, air and in organisms is thus very important. The aim of this work was the elaboration and optimisation of the method for determination of very low concentrations of iodine in the water. The mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) technique was used. It has been shown that using of different filter types during sample preparation had no significant effect on the content of impurities in the filtered sample. Antimony was recommended as an internal standard, despite commonly used elements (indium or tellurium). Samples were not preserved because nitric acid caused volatilization of iodine from the sample and the addition of aqueous ammonia had no significant effect.

The optimised method was tested on several groups of water samples, including precipitation, surface water and lysimetric water. From autumn 2009 to summer 2010, a part of the Blanice River (Šumava Mountains, South Bohemia) was sampled. The average content of iodine in samples ranged from  $1.48 \pm 0.30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (April 2010) to  $3.05 \pm 0.38 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (July 2010). The average content of iodine in samples from all tributaries of the Blanice River ranged between  $2.52 \pm 1.63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (March 2010) and  $3.67 \pm 1.37 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (July 2010). The concentration of iodine in the monitored surface water did not change significantly along the flow of the river. The other two streams were sampled near Rapotín village (Jeseníky Mountains, north Moravia). The average contents of iodine were as follow: Annov (upper stream)  $1.60 \pm 0.65 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Annov (lower stream)  $1.88 \pm 1.18 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Salaš (upper stream)  $1.77 \pm 0.92 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Salaš (lower stream)  $1.42 \pm 0.58 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Generally, the data showed that considering iodine, the area of Šumava had slightly higher levels than those observed in the Jeseníky Mountains.

Precipitation collected in the South Bohemia (Arnoštov village and city of České Budějovice) and in Jeseníky (Rapotín) contained less iodine compared to surface water, and rarely exceeded 3 micrograms per liter of water. The situation has changed in the



spring of 2010, because of the occurrence of volcanic dust and ash over the Czech Republic. This volcanic cloud came from the sudden activity of the Eyjafjallajökull Volcano (Iceland). In the mentioned period, the contents of iodine in precipitation were increased several times at all sample collection sites. This is an indirect evidence that iodine could be released during volcanic eruptions and transferred over long distances through the atmosphere.

It turned out that the wastewater treatment plant can eliminate iodine in wastewater only partially. However, the wastewater treatment plants in the monitored region were too small to evaluate the overall impact on the environment. The maximum iodine content at the outlet of the wastewater treatment plant Prachatice town (South Bohemia) was  $28.5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , which is several times higher than natural levels in the Živný stream, to which the treated water flows.

Lysimetric water samples were collected from lysimeters installed in three nearby plots in Arnoštov village (Šumava, South Bohemia). The highest concentrations of iodine were found on plot where cattle were grazed. These values were significantly higher (average  $4.38 \pm 1.74 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) than those obtained from a site used as hay meadow (average  $2.69 \pm 1.19 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) or an untreated meadow (average  $2.25 \pm 1.39 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Iodine therefore probably originated from the urine and feces of grazed cattle.

This thesis contributes to the total knowledge of iodine, particularly to the part concerning determination of iodine in the hydrosphere.

# 1. ÚVOD

Jen relativně málo je známo o jódu jako složce terestrického přírodního prostředí a o jeho biogeochemickém cyklu. Přitom se prokazatelně jedná o jeden z esenciálních prvků, bez kterého se vyšší živočichové včetně člověka nemohou obejít. V lidském organismu je jód dočasně zadržován ve štítné žláze, zde se také zabudovává do hormonů, jejichž činnost je zejména regulační a metabolická. Jód je však ve štítné žláze zadržován jen po krátkou dobu. Proto je kladen velký důraz na kontinuální příjem jódu, v podstatě každodenní získávání především z potravy. Za určitých okolností však může být v některých oblastech světa významným zdrojem jódu voda. To platí zejména u hospodářských zvířat, která denně vypijí desítky litrů vody.

Z výše uvedeného vyplývá nutnost sledování obsahu jódu v jednotlivých složkách životního prostředí, odkud se tento prvek dostává do potravy. U potravin a produktů sloužících pro výživu je již dlouho známo několik spolehlivých metod, jak jód stanovovat – obsahy jódu se v takových matricích pohybují v řádech miligramů na kilogram. Problém nastává u mimořádně nízkých koncentrací, které se běžně vyskytují ve většině vod. Zde se již pohybujeme řádově níže – v mikrogramech jódu na litr vody. Taková koncentrace výrazně limituje nebo přímo vylučuje využití některých analytických metod.

Je třeba objasnit vztahy mezi jednotlivými formami jódu, transformace v prostředí, ztráty i deponování v různých složkách prostředí, a to nejen vzhledem k velké míře obecného deficitu jódu, ale někde naopak i vzhledem k škodlivému nadbytku.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 BIOGEOCHEMICKÝ CYKLUS JÓDU

Na rozdíl od většiny prvků, které se účastní koloběhu v životním prostředí, jód je v litosféře málo. Jeho největší zásobárnou jsou oceánské sedimenty (odhadem  $6 \cdot 10^{12}$  tun), případně magma (Muramatsu et al., 2004). Ze sedimentů se uvolňuje do oceánů, jejichž voda obsahuje průměrně 50 až 60 mg jódu v  $\text{dm}^3$ .

Jód se uvolňuje z oceánů v elementární formě nebo jako jódované deriváty uhlovodíků, mezi nimiž hraje dominantní roli těkavý methyljodid  $\text{CH}_3\text{I}$  s průměrnou dobou existence 8 až 13 týdnů (Tagami a Uchida, 2006). Uvolňování probíhá jednak biochemickými pochody – některé aerobní bakterie jsou schopné methylovat jód v míře asi 0,5 až 2,5% za den – a jednak fotochemickou oxidací (Muramatsu et al., 2004). Ta byla prokázána například ve studii, kde docházelo k uvolňování methyljodidu i přesto, že vzorek byl zfiltrovaný a ozářený (Moore a Zafiriou, 1993). Jiní autoři (Itoh et al., 1997) uvádějí, že hnědé řasy uvolňovaly zhruba desítky nanogramů methyljodidu za den, přepočteno na gram hmotnosti řasy. Uvolňování je umožněno především díky snadné těkavosti jódu. Oběma pochody se jód – ať již jako methyljodid nebo elementární jód – dostane do atmosféry. Nad oceánem může být vynášen do vyšších vrstev atmosféry (15 až 20 km) a při vhodných podmínkách se také značnou měrou podílí na destrukci ozonu. Destrukční síla těchto radikálových reakcí přitom může být až 1000x vyšší než u bromu či u freonů (Bassford et al., 1999). Značná část jódu je však vzdušnými proudy transportována nad pevninu. Během přenosu ale dochází vlivem působení slunečního záření k transformaci větší části methyljodidu na jodidové a jodičnanové anionty (Muramatsu et al., 2004).

Spadem a srážkami se dostane jód na zemský povrch. Přitom platí, že čím blíže je zdroj vzniku (oceány), a čím větší množství srážek, tím více jódu se na zemský povrch dostane. Proto jsou pobřežní přímořské oblasti na výskyt jódu bohatší; navíc zde hraje roli výskyt přímořského aerosolu, obsahujícího elementární jód a methyljodid. Nabízí se otázka, proč jsou tedy horské oblasti ve vnitrozemí chudší na jód, přestože se většinou vyznačují vysokým úhrnem srážek? Zřejmě je to dáno dvěma faktory: zaprvé, horské oblasti bývají daleko od pobřeží, tudíž je zde ve vzduchu celkově méně jódu; zadruhé,

povrch země v těchto oblastech bývá kamenitý a pro vodu nepropustný, takže voda obohacená o jód ze srážek odteče do nižších poloh.

Do vodních toků se jód dostává především srážkami, ale také uvolňováním z okolní půdy (tzv. eluací). Předpokládá se, že dochází k vytvoření určité rovnováhy mezi obsahem jódu ve vodním toku a v půdě těsně obklopující tento tok (dno a břehy koryta toku). Rozdílné typy půd mají rozdílnou schopnost vázat jód – například písky mají tuto schopnost nízkou, naopak železité a jílovité půdy se vyznačují vysokou schopností jód vázat. V půdním horizontu je tento prvek zastoupen nerovnoměrně – do jisté hloubky platí, že čím hlubší vrstva, tím méně jódu půda obsahuje (Fuge, 2007). Nicméně ve značných hloubkách, kde se mohou horniny vyskytovat částečně v tekutém stavu jako magma s obsahem veškerých přirozeně se vyskytujících prvků, lze též předpokládat vysoké obsahy jódu. Jód je v půdě vázán poměrně silně, proto je méně než 10% celkového množství vyluhovatelné vodou (Fuge, 2007).

Jód je obecně přijímán do rostlin kořeny jen obtížně, neboť atomy jódu mají velký průměr, navíc tento prvek není pro rostliny esenciální, na rozdíl od živočichů. Rostliny přijímají jód jak z okolního vzduchu svým povrchem, tak z půdy kořenovým systémem. Podrobněji tuto problematiku popisuje kapitola 2.4.

Člověk, podobně jako ostatní vyšší savci, může uvolňovat jód do životního prostředí různými způsoby. Nejpřirozenější cestou je výdej exkrementy (moč), dále člověk využívá jodizovanou sůl a konzumuje živočišné produkty, do nichž se sekundárně, při výživě zvířat, jód dostává (Ren et al., 2008). Do koloběhu tohoto prvku také přispívají uživatelé zařízení na dezinfekci vody – jód se využívá jako činidlo pro dezinfekci, hlavně nestabilní jodnan draselný  $KIO$  a  $I_2$ . Oproti tomu jodidový anion  $I^-$  nemá dezinfekční aktivitu. Rychle se však vstřebává do krve ze žaludku, kde se jodid může vytvářet z elementárního jódu (Backer a Hollowell, 2000). Již roztok 1 mg jódu v litru má dezinfekční účinky, avšak nezabíjí všechny patogeny, přežívají například *Giardia sp.* Mnoho lidí používá zařízení na dezinfekci vody na bázi jódu, ačkoliv se mají užívat jen krátkodobě a nouzově, jak doporučuje WHO (Backer a Hollowell, 2000). Nicméně výše uvedený údaj není pro ČR charakteristický, masové užívání domácích čističek vody na bázi jódu není obecně rozšířeno. Naopak tento princip hojně využívají armády a ozbrojené složky na celém světě, zvláště v oblastech s nedostatkem čisté vody.

Uvolňování jódu do prostředí může být zprostředkováno člověkem i nepřímo – známý je případ spalování uhlí s vysokým obsahem jódu v Číně (Fuge, 2007). Novinkou v používání jódu jsou pokusy vyrábět vodík pomocí tzv. sirič-jódového cyklu. Principem

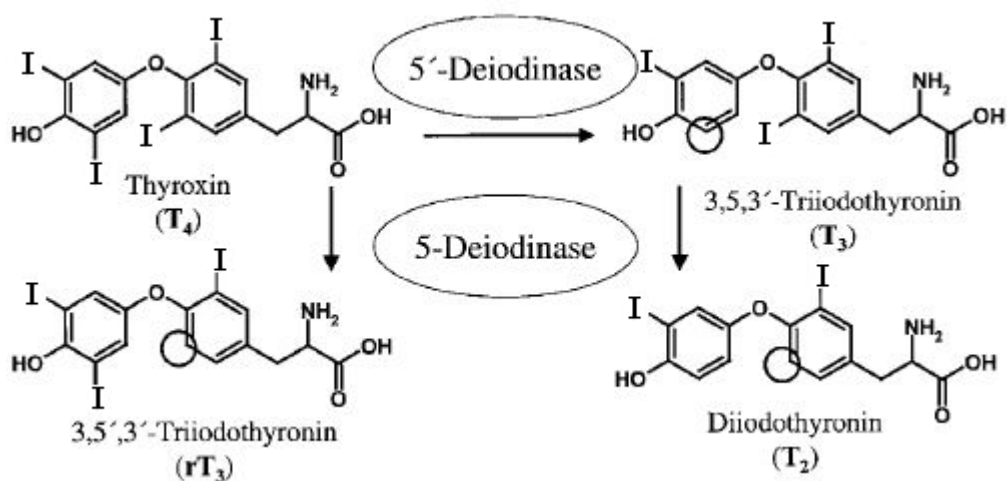
je Bunsenova reakce, kdy z jódu, oxidu siřičitého a vody vzniká kyselina sírová a jodovodík, který je následně rozložen na jód a na vodík (Leybros et al., 2010).

## 2.2 VÝZNAM JÓDU PRO ŽIVOČICHY

Jód byl prvním stopovým prvkem zařazeným mezi esenciální. Jeho příjem potravou je nezbytný pro tvorbu hormonů štítné žlázy regulujících bazální metabolismus. V určitých oblastech světa se objevuje nedostatek jódu v lidské populaci, způsobující špatnou funkci štítné žlázy, tím i hormonální nerovnováhu a narušení homeostázy těla. Především v oblastech vzdálených od moří je zjišťován nedostatek jódu v lidské populaci. V lidském těle je nejvíce jódu ve štítné žláze – ve formě tyreoglobulinu a hormonů trijódtyroninu a tyroxinu. Štítná žláza představuje unikátní orgán schopný kumulovat jód v neobvykle vysoké koncentraci. Průměrná štítná žláza váží okolo 20 g a je v ní obsaženo asi 11 – 15 mg jódu. Další v pořadí co do obsahu jódu v lidském těle jsou svaly, které sice obsahují průměrně jen  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , avšak vysoký podíl svalové hmoty v těle z nich činí druhou nejdůležitější zásobárnu jódu (Underwood, 1977). Jód se také ve velmi malém množství vyskytuje v krvi a v jaterním tuku. U některých živočichů se může v těle vyskytovat i jako kyselina jodgorgová a jodospongín, to platí zejména u mořských organismů – element se tedy váže na sloučeniny bílkovinné povahy (Barna, 1975). Část metabolismu jódu u živočichů a jeho zabudovávání do hormonů ukazuje obrázek 1.

Po konzumaci potravin a příjmu vody je anorganický jód vázán na aminokyselinu tyrosin, ten se ve štítné žláze přemění na tyroxin, čímž je dokončeno zabudování jódu v organické formě. Fluoridy působí vůči jódu antagonisticky, neboť je jimi možné inhibovat syntézu tyroxinu (Barna, 1975). Lidské tělo však není schopno dlouhodobě jód udržovat či skladovat a neustále jej vylučuje močí. Je tedy nutné, aby přísun jódu potravou (a vodou) byl kontinuální.

Údajů o obsahu jódu v organismu bezobratlých živočichů je málo. To potvrzuje i autor (Finke, 2002), který stanovil obsah jódu v následujících druzích: Bourec *Bombyx mori* (méně než  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), cvrček *Acheta domesticus* ( $0,21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a žížala *Lumbricus terrestris* ( $0,38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).



Obr. 1: Část metabolické dráhy jódu u savců. Upraveno podle: Simon et al., 2002.

## 2.3 JÓD V POTRAVĚ

Tradičně vysoké množství jódu je v potravinách mořského původu, například v řasách, které obsahují jód ve formě jodidů uložený v mimobuněčném apoplastu tkání (Kupper et al., 2008). Například hnědá řasa rodu *Laminaria* dokáže ve své stélce kumulovat jód až v míře 1% hmotnosti sušiny (Verhaeghe et al., 2008). Někteří obyvatelé s přílišnou spotřebou těchto produktů tak paradoxně mohou trpět poruchami souvisejícími s nadbytečným příjmem jódu. Zvětšenou štítnou žlázou mohou trpět lidé, kteří dříve měli nedostatek jódu a teď užívají jódové doplňky. Ukazuje se také, že většina lidí je schopna zvládat příjem vysokých dávek jódu bez komplikací či patologických změn - jsou vůči nadbytku jódu tolerantní, zatímco malé části populace vysoké dávky škodí (Fuge, 2007). Jiní autoři (Wolff, 1969) uvádějí čtyři stupně toxicity jódu:

1. Nízké množství. Tělo jej zvládá zpracovat a přebytky se vyloučí močí.
2. Vyšší množství. Tyreotropní hormon TSH urychluje vylučování jódu ze štítné žlázy.
3. Vysoké množství. Inhibice vazby jódu do organické formy a pravděpodobný výskyt strumy.
4. Velmi vysoké množství. Nasycení transportního mechanismu pro jód. Vzhledem k charakteru lidské stravy je dosažení této úrovně nepravděpodobné.

Dříve převládal názor, že kromě mořských produktů jsou hlavním zdrojem jódu rostliny. Ukázalo se však, že významnějším zdrojem jsou (kromě mořských řas) živočišné složky potravy – maso, vejce a mléčné výrobky, a to zejména vzhledem k množství zkonsumované potravy během roku. Jednotlivé oblasti se samozřejmě liší, například přímořské severské státy s vysokým podílem ryb ve skladbě stravy mají obecně vyšší příjem jódu než je běžné, zejména díky konzumaci těchto mořských produktů. Studie prováděná nedávno v Německu udává následující průměrné obsahy jódu v potravinách: Minerálky  $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , pivo  $4,2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , džusy  $7,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , mléko  $145 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , jogurt  $156 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Hampel et al., 2009).

Do živočichů, z nichž člověk získává produkty a potraviny živočišného původu, se jód dostává několika cestami. Jednak přirozeně z rostlinné stravy a z vody, jednak uměle pomocí různých solí, potravních doplňků pro chovy hospodářských zvířat a také z dezinfekčních prostředků na bázi jódu. Ukazuje se, že právě příjem jódu z vody je pro



zvířata v chovech nezanedbatelný, a to i vzhledem k množství spotřebované vody. Novinkou je studie, při níž se ukázalo, že např. ovce mohou jód přijímat i díky (nechtěné) konzumaci půdy – z rostlin, ze zbytků půdy, z nečistot apod. (Fuge, 2007).

Povrchová voda je významným zdrojem jódu pro rostliny, živočichy i pro člověka – voda získaná z povrchových zdrojů slouží dnes převážně (vedle hlubinných zdrojů) jako pitná. Vzhledem k potřebě lidí i zvířat pít denně a vzhledem k množství vypité vody se jedná o zdroj nezanedbatelný.

Jako je tomu u všech látek, příliš velké dávky esenciálního prvku mohou i škodit; ostatně již Paracelsus konstatoval, že pouze dávka rozhoduje, zda je daná látka jedem či lékem. V případě jódu byla testována citlivost na různé formy jódu u pstruhů duhových (*Oncorhynchus mykiss*) a u dafnií (*Daphnia spp.*). Oba organismy byly nejcitlivější k elementárnímu jódu (narozdíl od rostlin, srovnej s kapitolou 2.4). Střední letální koncentrace LC<sub>50</sub>: 0,53 mg·dm<sup>-3</sup> pro pstruha a 0,16 mg·dm<sup>-3</sup> pro dafnie (Laverock et al., 1995).

Jak již bylo zmíněno, mořské řasy kumulující jód představují příležitost nejen pro odstranění nedostatku jódu u lidské populace. Také se zdají být vhodnější formou příjmu pro zvířata v hospodářských chovech, kde byla dosud používaná jodizovaná sůl (He et al., 2002). Proto se těmto alternativním přírodním zdrojům jódu v současné době věnuje ve výzkumu zvýšená pozornost. Nejnovější výsledky týkající se řas ukazují, že jód je v buňkách řas skladován v apoplastu, zejména ve formě jodidových aniontů, které slouží jako anorganický antioxidant (Kupper et al., 2008). Toto zjištění potvrzují i jiní autoři (Chance et al., 2009).

Průměrné hodnoty obsahu jódu u skupin živočichů sloužících jako potrava ukazuje tabulka 1. Podle výsledků studie jiných autorů (Salawu et al., 2005) se zdá, že obsah jódu v pokrmech z mořských ryb závisí na způsobu přípravy stravy. Nejvýhodnější se zdá být smažení či pečení, zatímco při vaření ve vodě dochází ke značným ztrátám jódu. Také úprava některých rostlin pro potravinářské účely snižuje obsah jódu o 10 – 35 %. Nejvyšší ztráty (až 65% jódu) představuje úprava fermentací, ačkoliv autoři v článku detailně nevysvětlují, o jaký typ fermentace se jedná (Salau et al., 2010). Mimo chemické přeměny dochází také pravděpodobně k vytěkání jódu vlivem vyšších teplot během zpracování, neboť tento prvek je známý svou těkavostí.

Pro výživu člověka je nezanedbatelný také příjem jódu z jodizované soli. Ta se obohacuje nejčastěji jodičnanem draselným v různých koncentracích, například v ČR musí 1 kg soli obsahovat po přepočtu 20 – 34 mg jódu (vyhláška ministerstva zemědělství

ČR č.331/1997 Sb). Existuje mnoho studií, které prokázaly přínos plošného jódomání v rámci zemí po celém světě (např. Grzesiuk et al., 2002 ; Andersson et al., 2010), někteří autoři ovšem také dodávají, že převažujícím zdrojem jódu zůstává mléko a mléčné produkty (Charlton et al., 2013). Spolu s obecnými tendencemi snižovat denní příjem kuchyňské soli však efekt jódomání soli poněkud slábne. Pak tedy přichází na řadu možnost užívání jiných potravních doplňků s jódem, například řas.

Tab. 1: Průměrný obsah jódu ve vybraných skupinách živočichů. Vše v µg jódu na 100g jedlého podílu potravy. (Sioen et al., 2009), (Bourre a Paquotte, 2008).

Kapr	2
Pstruh	6
Úhoř	7
Měkkýši	16
Korýši	26
Sardinka	32
Sleď	38
Tuňák	45
Makrela	64
Krevety	80
Ústřice	125
Treska	160
Mušle	365
Humr	515

## 2.4 JÓD V ROSTLINÁCH

Různé zdroje uvádějí poměrně rozsáhlé intervaly obsahu jódu v rostlinách, vybrané údaje zobrazuje tabulka 2. Obsah jódu v rostlinách koresponduje s lokalitou, na níž rostlina roste, z přímořských oblastí je v rostlinách vyšší než z oblastí vnitrozemských. Dále bylo zjištěno, že dvouděložné rostliny obsahují jód ve větším množství než rostliny jednoděložné (Anke et al., 1993).

Tab. 2: Obsah jódu v zelené píce některých rostlin.

<b>VZOREK</b>	<b>Obsah jódu [<math>\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}</math> suš.]</b>	<b>Literární zdroj</b>
Jetel luční (červený)	42 – 74	Anke et al., 1993
Kukuřice (píce)	44 – 88	Anke et al., 1993
Špenát	60 – 430	Dai et al., 2006
Tuřín (list)	99 – 293	Anke et al., 1993
Jehlice borovic	240 – 410	Muramatsu et al., 2004

Rostliny přijímají jód z vody (povrchové i půdní) svým kořenovým systémem. U některých rostlin se ukázalo, že z půdy přijatý jód z větší části zůstává v kořenech a není schopen migrovat do vrchních částí rostliny. Důležitější je pak pro ně příjem ze vzduchu povrchem těla rostliny. Jód se do vzduchu kolem rostliny uvolňuje především z okolní půdy. Další skupina rostlin dokáže nejen přijímat jód z půdy do kořenů, ale svými vodivými svazky jej transportovat do vyšších částí rostliny. Tak je tomu například u špenátu, který obsahuje nejvíce jódu právě v listech (Zhu et al., 2003). Pro příjem jódu rostlinou je důležitá forma výskytu jódu v půdě (viz kapitolu 2.5). Obecně platí, že nejdostupnější formou jsou jodidy, neboť organicky vázaný jód je málo mobilní a jodičnany mají zase příliš velký iontový poloměr. Pokusy také ukázaly, že vyšší dávky jodidů (nad cca  $5,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) způsobily snížení přírůstku biomasy, zatímco jodičnany takový efekt neměly - vyšší dávky jodidů mají patrně fyto toxický efekt (Blasco et al., 2008). To podporuje výše uvedenou hypotézu, že jodičnany hůře vstupují do rostliny,

takže jsou méně fyto toxické. Možným vysvětlením je ale i to, že se přijaté jodidy v rostlině mohou zoxidovat na elementární jód a brzdit tím fotosyntézu. Tento jev je známý již delší dobu (Mackowiak a Grossl, 1999). Po přidání malého množství jodidů v koncentraci max.  $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  do živného roztoku se ještě neprojevuje fyto toxicita jódu, rostlina dobře roste a navíc se v ní vytváří vyšší obsah antioxidantů, což může být zdraví prospěšné, je-li rostlina určena ke konzumaci (Blasco et al., 2008).

Nejnovější výsledky týkající se řas ukazují, že jód je v buňkách řas skladován v apoplastu, zejména ve formě jodidových aniontů, které slouží jako anorganický antioxidant (Kupper et al., 2008). Tuto teorii potvrzují jiní autoři ve svých výzkumech, při nichž během ohrožení řasy rodu *Fucus* (např. bakteriemi) dochází ke zvýšenému oxidačnímu stresu a tím i ke zvýšenému uvolňování jodidů (Chance et al., 2009). Jód a jeho sloučeniny jsou do prostředí uvolňovány mořskými organismy pomocí enzymů haloperoxidáz závislých na vanadu (vanadium-dependent haloperoxidases). To potvrzuje potřebu stopových množství vanadu pro některé organismy (Leblanc et al., 2006). Mimo volné formy jódu reprezentované jodidy (90% celkového obsahu jódu v řasách), se vyskytují i formy vázané, hlavně jodotyrosin. Hnědá řasa rodu *Laminaria* dokáže ve své stélce kumulovat jód až v míře 1% hmotnosti sušiny a je tudíž jedním z nejvhodnějších kandidátů na využití jako potravní doplněk s vysokým obsahem jódu (Verhaeghe et al., 2008).

S úspěchem lze také využít znalosti ohledně jódu obsaženého v buňkách mechů a lišejníků. Tyto organismy mohou posloužit za vhodných podmínek jako biomonitory jódu (Fiala et al., 2011).

## 2.5 JÓD V PŮDĚ

Různé zdroje uvádějí poměrně rozsáhlé rozpětí celkového obsahu jódu v půdě. Odlišnosti jsou způsobeny různými charakteristikami půd v různých oblastech. Je také známo, že obsah jódu v půdě je nejvyšší ve svrchním horizontu a do hloubky klesá (Yuita et al., 2006). Vybrané údaje získané z literárních rešerší jsou shrnuty v tabulce 3.

Tab. 3: Obsah jódu ve vybraných půdách

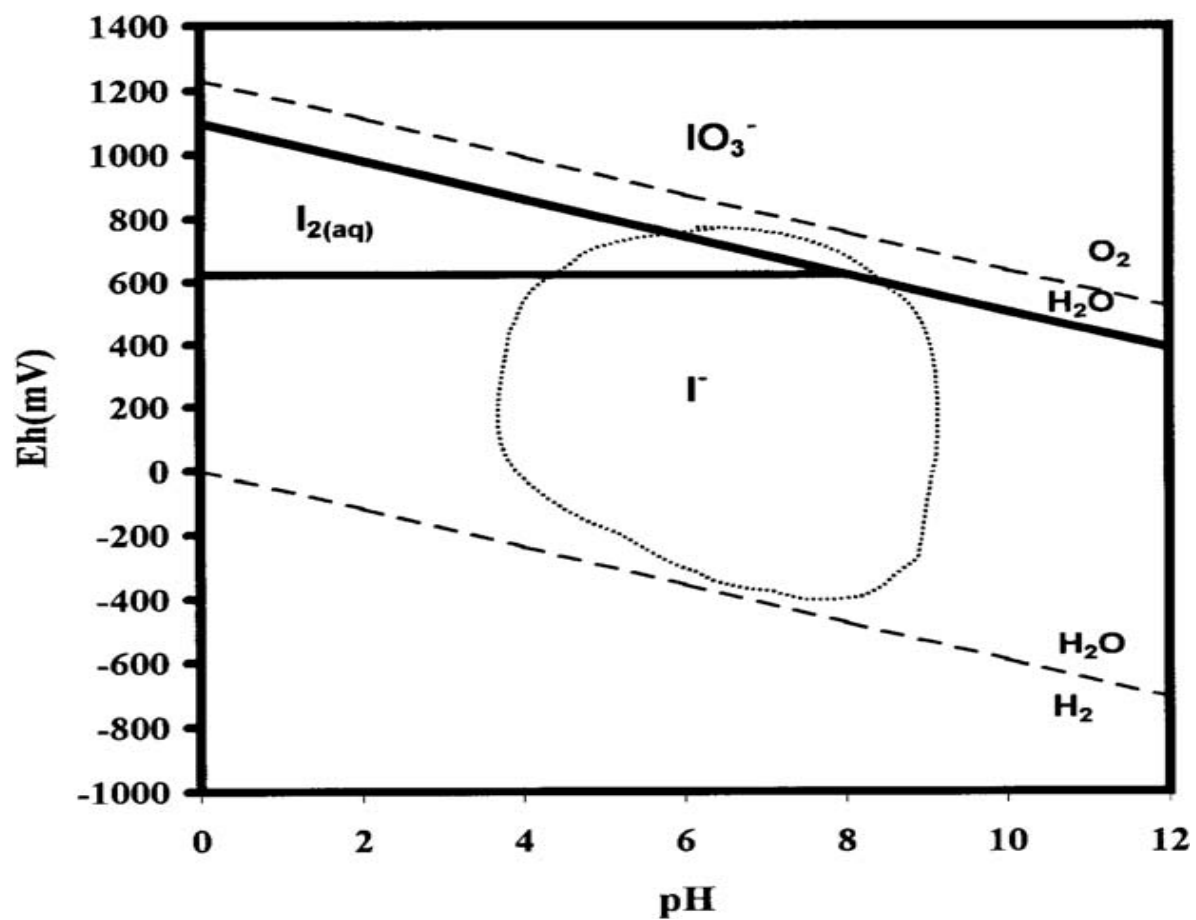
<b>VZOREK</b>	<b>Původ</b>	<b>Obsah jódu [mg·kg<sup>-1</sup> suš.]</b>	<b>Literární zdroj</b>
Lesní půda	Japonsko	0,2 – 150	Muramatsu et al., 2004
Lesní půda	Japonsko	30 – 71	Yuita et al., 2006
Horizont povrchový	Japonsko	65 – 71	Yuita et al., 2006
Horizont hloubky 0,5m	Japonsko	cca 54	Yuita et al., 2006
Horizont hloubky 1,0m	Japonsko	cca 30	Yuita et al., 2006
Jezerní sediment	Německo	10 – 14	Gilfedder et al., 2009

Na formě, v níž se jód v půdě vyskytuje, závisí jeho využitelnost, mobilita a dostupnost pro organismy. Nejlépe využitelnou formou jsou jodidy díky své vysoké mobilitě a menšímu poloměru iontu, například oproti jodičnanům (s velkým poloměrem) nebo oproti organicky vázanému jódu (málo mobilní a tím i špatně využitelný). Podle některých autorů (Steinberg et al., 2008) je však právě organicky vázaný jód dominantní formou v půdě. Přídavek jódu do půdy způsobí, že se zde jód udržuje po dobu až několika let (Ren et al., 2008). Během prováděných pokusů se část přidaného jódu zabudovala do půdního komplexu, výrazně se zvýšil obsah celkového jódu v půdě, ale jen nepatrně se zvýšil obsah extrahovatelného jódu (Ren et al., 2008). Obecně lze konstatovat, že jen velmi málo jódu, méně než 10%, je vyluhovatelných vodou (Fuge, 2007). K vyluhům pro stanovení celkového obsahu jódu v biologických materiálech se používá činidlo TMAH (hydroxid tetramethylamonný), které dokáže uvolnit až 100% jódu z půdního vzorku.

Tato látka dokáže z pevných maticí extrahovat jód kvantitativně, proto ji také doporučuje i norma pro stanovení jódu v potravinách metodou ICP-MS (ČSN EN 15111).

Formu výskytu jódu v půdě ovlivňuje několik faktorů. Především je to fyzikálně-chemická charakteristika půdy, oxidačně-redukční podmínky, půdní reakce (pH), poměry zastoupení jednotlivých složek půdy (zejména vzduchu a vody), obsah huminových látek a fulvokyselin, provzdušněnost půdy apod. Obrázek 2 ukazuje vliv pH a redoxního potenciálu prostředí půdy na formu výskytu jódu v půdě. Alkalické pH půd a vysoký obsah vápníku mohou snižovat biologickou dostupnost jódu a snižují tím jeho příjem rostlinami (Oliver, 1997). Huminové kyseliny pravděpodobně jód velice pevně vážou a tím znemožňují jeho dostupnost. To potvrzují i výsledky pokusu, při kterém přidavek huminových kyselin do živného roztoku zpomalil příjem jódu rostlinou (Mackowiak et al., 2005).

Zajímavá studie týkající se toxicity jódu v organických zeminách vůči bakteriím ukazuje, že v aerobním prostředí nevykazovaly koncentrace až  $2000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  toxický efekt, a to dokonce vůči značně širokému spektru bakterií. Při anaerobních podmínkách se ukázaly toxické již koncentrace mezi 110 a  $980 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Nejcitlivější byly sírné bakterie, jejichž populace se snížila na polovinu při koncentracích jódu nižších než  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Sheppart a Hawkins, 1995).



Obr. 2: Vliv pH a redoxního potenciálu půdy na formu výskytu jódu v půdě. Převzato z Mackowiak et al., 2005.

## 2.6 JÓD V HYDROSFÉŘE

Hydrosféra (vodní složka planety Země) obsahuje značné množství jódu a rozhodujícím způsobem přispívá do geobiochemického koloběhu jódu na Zemi. Dominantní formou výskytu ve vodách jsou jodidy, dále se vyskytují jodičnany a v malé míře také organicky vázaný jód, elementární jód, nedisociovaná kyselina jodná a ostatní sloučeniny. Kyselina jodná jakožto nejslabší z halogenových kyselin prakticky nedisociuje, proto je výskyt jodnanů ve vodách velmi málo pravděpodobný (Pitter, 2009). Přitom někteří autoři (Jones a Truesdale, 1984) považovali za dominantní formu jodičnany. Je známý fakt, že ozonizace vody potlačuje výskyt ostatních forem jódu a zvyšuje podíl jodičnanů (Sherrill a Whitaker, 2004), avšak pro dosažení dominance jodičnanů by bylo nutné ozonizaci použít enormní měrou. Přirozený výskyt „jodičnanových vod“ je vzhledem k obvykle panujícím podmínkám ve vodách nepravděpodobný. Ačkoliv jsou jednotlivé formy jódu z dlouhodobého hlediska v ustálené rovnováze, existují mechanismy jejich vzájemné přeměny. Například enzym nitrátoreduktáza v mořích dokáže redukovat kromě nitrátů na nitrity stejně dobře také jodičnany na jodidy (Tsunogai a Henmi, 1971). Jód se také může využívat ke zjišťování původu methanu a jeho sloučenin (např. hydrátů) ve vztahu k hydrosféře. Zvýšené obsahy jódu mohou navíc značit biologický původ sloučenin a sedimentů methanu a hydrátů methanu (Lu et al., 2008).

Koncentrace jodidů v povrchových vodách ČR obvykle nepřekračuje  $5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Pitter, 2009). Pro srovnání, někteří jiní autoři (Tagami a Uchida, 2006) udávají hodnoty jódu detekovaného v japonských řekách mezi  $0,12 - 34,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Nejvyšší obsah přirozeného jódu mají v ČR minerální vody (Hanácká kyselka), ropné vody z Hodonínska a lázeňské vody v Karviné-Darkově (Pitter, 2009). Vody s takto vysokými koncentracemi jódu se však nehodí pro dlouhodobé užívání. Existují totiž důkazy o tom, že dlouhodobý příjem vysokých dávek jódu může škodit – a to i díky příjmu z pitné vody. Například v provincii Hebei v Číně se pitná voda získává z podzemních studen hlubokých až 700 m. Přitom v této oblasti lidé trpí onemocněním štítné žlázy. Analýzou byl zjištěn obsah jódu v používané vodě  $0,2 - 0,8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Andersen et al., 2009a). Tyto vysoké hodnoty, stonásobně překračující běžné koncentrace jódu v pitné vodě, vysvětlují, proč mají obyvatelé nadbytek jódu a proč trpí zvýšeným výskytem onemocnění štítné žlázy. De facto lze hovořit o tzv. jodismu, intoxikaci jódem (Pitter, 2009). Výše uvedení autoři,



monitorující obsahy jódu ve vodách nejen v Číně, doporučují plánovat umístění zdrojů pitné vody s ohledem na to, kolik obsahují jódu. Jiná studie prokázala vliv obsahu jódu ve vodě na dlouhodobý zdravotní stav obyvatel. Pozoruhodnému porovnávacímu výzkumu byly podrobeny oblasti Randers a Skagen v Dánsku. V první oblasti je obsah jódu v pitné vodě zhruba  $2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , zatímco ve druhé oblasti průměrně  $140 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . V oblasti Skagen trpí lidé nadbytkem jódu (zvýšený výskyt zmenšení štítné žlázy, tzv. hypotyreózy), zároveň jej mnohem více vylučují močí. V oblasti Randers trpí obyvatelné nedostatkem jódu, v moči ho vylučují mnohem méně a oproti lidem ze druhé oblasti lze v jejich organismu najít méně tyrotropinu a tyroxinu. U těchto obyvatel je několikanásobně vyšší výskyt zvětšené štítné žlázy. V obou oblastech trpěly onemocněními štítné žlázy převážně ženy (Andersen et al., 2009b). Ve studii z Rumunska je uváděn obsah jódu v pitné vodě až  $15,7 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Hazi a Diudea, 2008).

Ve srážkách (dešťových i sněhových) bývá jódu obvykle méně než v povrchových vodách. Někteří autoři (Yuita et al., 2006) naměřili hodnoty  $0,23 - 1,8 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Jiná studie se zabývala obsahem jódu nejen ve srážkách, ale také v mracích, a to v oblastech Anglie. Naměřené hodnoty byly pro srážky průměrně  $1,55 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a pro mraky  $10,55 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Neal et al., 2007). Nejvyšší hodnoty byly naměřeny na podzim. Zajímavá je skutečnost, že hodnoty chloridů byly po celý rok vyšší, mimo podzimu, kdy byly dokonce ještě nižší než obsahy jódu. V roce 1980 byl měřen jód ve srážkách rovněž v Anglii, zjištěný obsah byl v intervalu  $1,14 - 1,90 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Truesdale a Jones, 1996).

## 2.7 RADIOAKTIVNÍ JÓD

Jód má celkem 33 radioaktivních izotopů. Nejvýznamnějšími z nich jsou přirozený I-129 s poločasem rozpadu 15,7 milionů let, a umělý I-131 s poločasem rozpadu 8 dní, který se rozpadá na xenon za uvolnění radioaktivních záření beta a gama. Člověk v dnešní době přispívá emisemi radioizotopů jódu do životního prostředí významnou měrou (Muramatsu et al., 2004). Hlavními zdroji jsou zařízení zpracovávající uran a vyhořelé jaderné palivo, jaderné elektrárny a komplexy testující jaderné zbraně. Svůj podíl v celkové bilanci zaujímají také jaderné havárie.

Sleduje-li se obsah radioaktivního jódu v životním prostředí, udává se jako poměr množství radioizotopů jódu ku množství stabilního izotopu (I-127). V posledních letech je možné evidovat nárůst radioaktivního jódu a zvýšení poměru jeho výskytu v prostředí. Například v oblasti Tokai-Mura v Japonsku se vyskytuje četný jaderný průmysl a továrny zpracovávající jaderný odpad. Radioaktivní izotop I-129 je v této oblasti přítomen v mnohem vyšších koncentracích, řádově  $10^{-5}$  až  $10^{-9}$   $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (v uvedené oblasti) oproti  $10^{-12}$   $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (běžný výskyt). Ačkoliv si zatím stále příroda s antropogenně vzniklými izotopy jódu dokáže poradit, vliv člověka na zvýšení radioizotopů jódu je prokazatelný (Muramatsu et al., 2004). V Evropě nejvíce uvolňují I-129 nukleární zpracovatelská zařízení v La Hague (Francie) a Sellafieldu (Velká Británie).

Jestliže je známo, že řasy jódu kumulují, musí to být znát i na obsahu radioaktivního jódu v jejich stélkách. Opravdu se ukazuje, že tento obsah je vyšší než v přírodě, množství radioaktivního I-129 v hnědých řasách (chalužách) se pohybuje v řádech  $10^{-7}$   $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Osterc et al., 2007). Výzkum ukazuje, že při zpracování mořských produktů je 95% radioaktivních izotopů jódu eliminováno, takže se v koncových potravinách již téměř nevyskytují (Maro et al., 2002).

I-131 se užívá jako stopovač (tzv. tracer) ve zdravotnictví a v radiodiagnostikách. Vyrábí se převážně ozařováním uranu nebo telluru (Nazari et al., 2001). Pacienti dostávají při některých vyšetřeních kontrastní látku na bázi jódu – derivát 2,4,6-trijódbenzoové kyseliny. Obvyklý obsah jódu činí v přepočtu 300  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Heinzmann et al., 2008). Takto organicky navázaný jód je dosti stabilní, což je pro zdraví pacienta dobré, ovšem vylučován močí se následně dostává do odpadních vod a ČOV, kde si s těmito těžce rozložitelnými látkami nedokážou poradit.

## 2.8 ANALYTICKÉ MOŽNOSTI STANOVENÍ JÓDU

Jednu z prvních zmínek ve vědeckých kruzích ohledně stanovování jódu ve vodě můžeme najít již v roce 1928, kdy byl v Anglii stanoven jód v pitných vodách v množství 0,5 až 4,2  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Orr et al., 1928). Autoři v tomto článku bohužel neuvádějí, jakou metodou tyto velice nízké koncentrace jódu ve vodách stanovovali.

Jód se již po dlouhou dobu stanovuje pomocí různě modifikované Sandell-Kolthoffovy spektrofotometrické metody (Sandell a Kolthoff, 1937), při níž jód působí jako katalyzátor oxidace ceritých iontů na ceričité působením arsenitých iontů, indikátorem je brucin. Metoda tohoto stanovení je poměrně zdlouhavá, nespecifická a navíc nedosahuje citlivosti modernějších metod. Proto jí nelze přímo (tj. například bez prekoncentrace) stanovit jód např. v povrchových vodách, kde se průměrné hodnoty pohybují většinou v řádech několika jednotek  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Jinou metodou stanovení jódu v pevných matricích je pyrolýza vzorku a následná detekce vzniklého methyljodidu plynovou chromatografií s navazující hmotnostní spektrometrií (ICP-MS). Případně se převodem na methyljodid dají změřit i rozpustné jodidy, a to reakcí s dimethylsulfátem. Na pyrohydrolyzu vzorku půdy pak může opět navazovat následná detekce pomocí ICP-MS s detekčním limitem až 0,13  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Chai a Muramatsu, 2007).

Další metoda je určena především pro stanovení jodičnanů. Postupuje se pomocí techniky FIA (flow injection analysis), jodičnany vytvoří s vhodnými činidly fosforeskující sloučeninu „Alizarin Navy Blue“, která se poté změří na spektrofluorimetru. Jodičnany také s jodidy generují elementární jód, který je měřen na spektrofotometru při vlnové délce 349 nm (Ensafi a Dehaghi, 2000).

Metodu pro měření stopových množství jódu založenou na kinetice a spektrofotometrii představili Tomiyasu et al. (1994). Jód zde katalyzuje oxidaci chlorpromazinu peroxidem vodíku v prostředí kyseliny sírové. Po stanovení celkového jódu (první údaj) se jodidy nechají zoxidovat na jód a ten se teplem uvolní, následně se stanoví jodičnany (druhý údaj). Rozdíl mezi oběma údaji představují jodidy. Touto metodou se však nedá stanovit organický jód, což může dle mého názoru naměřené hodnoty celkového jódu podhodnocovat.

Při instrumentálních analýzách je často vyžadováno okyselení vzorku. Oproti těmto vžitým metodám však stojí problém snadné oxidovatelnosti jódu. Existuje

oprávněná obava, že běžně používaná  $\text{HNO}_3$  s oxidativními účinky oxiduje jód na těkavé formy, což vede k nereprodukovatelnosti výsledků (Michel a Villemant, 2003). Stabilita signálu při stanovení jódu metodou ICP-MS závisí na oxidačním stavu stanovovaného jódu. I jiní autoři (Dorman a Steinberg, 2010) potvrzují skutečnost, že pokud jsou například přítomny jodidy, vzorky nelze okyselit  $\text{HNO}_3$ , jak se běžně u jiných analýz provádí, neboť pak je signál nestabilní. Je vhodnější použít amoniak (Montaser, 1998).

Dalším problémem, s nímž se stanovování jódu potýká, je čistota prostředí. Obsah jódu se ve vodách pohybuje v řádech jednotek mikrogramů na litr (dříve užívané „ppb“) – a tak nízké koncentrace je možno jen obtížně stanovit. Při stanovení je nutné pracovat ve velmi čistém prostředí, především při přípravě vzorku k instrumentální analýze je důležité dbát na odstranění chyb a možných kontaminací. Také přístroj samotný musí být důkladně vyčištěn, ke kontaminaci je náchylný zejména systém plastových hadiček (užívaných při nasávání vzorku do přístroje), a to kvůli tzv. paměťovým efektům. Jód se totiž s oblibou váže na vnitřní povrch plastu a jen obtížně se vymývá. Na tyto překážky při měření upozorňují i např. Gilfedder et al. (2009). K promývání se užívá již zmiňovaná kyselina dusičná, ovšem jako nejlepší se jeví činidlo TMAH (hydroxid tetramethylamonný), jehož použití doporučuje i norma ČSN EN 15111. Výše uvedenou látku, jakožto nejúčinnější na promývání, doporučují užívat také např. Chai a Muramatsu (2007).

## 2.9 PRINCIPY METODY ICP-MS

V dnešní době je snaha stanovovat jód metodou ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), nicméně spolehlivě ověřená metoda existuje pouze pro stanovení jódu v potravinách (ČSN EN 15111). K rozšíření dosavadních poznatků o koloběhu jódu je ovšem nutné aplikovat a modifikovat nové analytické postupy pro stanovení jódu v hlavních maticích vzorků ze životního prostředí. Nicméně i metoda ICP-MS má svá úskalí, je nutné pracovat v naprosto čistém prostředí, vybrat vhodné stabilizační činidlo pro danou matici vzorku, vnitřní standardy i potřebnou kvalitu hnacího plynu.

Po přípravě vzorku vody k analýze na ICP-MS, zahrnující hlavně filtraci, je vzorek dávkován peristaltickou pumpou a systémem hadiček do zmlžovací komory přístroje. Roztok je zde zmlžen a mikroskopické kapénky jsou unášeny nosným plynem (nejčastěji argonem) do kuželu plasmy. Ta je vytvářena v oblasti trubičky z křemenného skla, která je ovinuta cívkami. Na ně je radiofrekvenčním generátorem vloženo napětí s přesně danou frekvencí, což umožní po zažehnutí udržovat stabilní plasmu s teplotou až 10 000 K. Celou komponentu je nutné intenzivně chladit (vodou i plynem). Vzorek je v plasmovém kuželu atomizován a ionizován, vzniklé částice jsou nasávány z plasmu vakuem štěrbinami přes dva konusy do oblasti přístrojové optiky. Uspořádání konusů umožní vznik středního dělicího prostoru, jakéhosi „předvakua“. Velice úzkými kruhovými štěrbinami pak částice přechází do vakua, přičemž nabírají velmi vysokou rychlost. Elektromagnetické čočky mají za úkol usměrnit tok iontů tak, aby částice obešly překážku umístěnou uprostřed a dostaly se do vstupní štěrbině kvadrupólu. Překážka vložená v optické ose zabraňuje pronikání nežádoucích rušivých elementů, zejména fotonů. V hmotnostním filtru (kvadrupólu) jsou částice separovány na základě poměru hmotnost / náboj. Tato část přístroje, ponořena do hlubokého vakua, obsahuje (nejčastěji) dvě kladně nabitě a dvě záporně nabitě elektrodové tyče, na nichž se dá velice rychle měnit napětí. Filtrem projdou jen částice o přesném zvoleném poměru hmotnosti ku náboji ( $m/z$ ), ostatní skončí na některé z nabitých tyčí, kam jsou přitahovány přitažlivými elektromagnetickými silami. Ionty, které prošly hmotnostním filtrem, jsou pak registrovány detektorem dopadajících iontů. Tím bývá nejčastěji dynodový násobič s vysokou citlivostí.

Při stanovení obsahu jódu ve vodách existuje mnoho faktorů potenciálně rušících stanovení, např. vliv konzervace a uchovávání vzorků (pH, teplota, světlo), vliv příměsí v použitém argonu, vhodnost a účinnost vnitřních standardů, molekulové a izobarické interference apod. (podrobněji bude rozebráno v kapitole 4.5).

### 3. CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce bylo vyvinout a optimalizovat postup pro stanovení mimořádně nízkých koncentrací jódu ve vodách technikou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

Dalším cílem bylo tuto metodiku uplatnit v praxi, zejména na vzorcích vod zájmových oblastí (Šumava, Jeseníky), a to jak povrchových, tak i srážkových či odpadních.

Dílním úkolem také bylo zpracování uceleného komplexního literárního přehledu o dostupných technikách analýzy, výskytu jódu v životním prostředí a o jeho biogeochemickém cyklu.

V průběhu řešení uvedené problematiky vyvstala celá řada dalších otázek, hypotéz i pracovních činností nad rámec vlastního původního zadání práce – vše je uvedeno dále v následujících kapitolách.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 INSTRUMENTÁLNÍ VYBAVENÍ

V současnosti je snaha stanovovat většinu mikroelementů metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem (ICP-MS), nicméně normovaná metoda pro ICP-MS existuje v ČR pouze pro stanovení jódu v potravinách (ČSN EN 15111). K analýze byl použit přístroj ICP-MS model PQ-ExCell, výrobce VG-Elemental (UK). Plynulé nasávání roztoků zajišťovala peristaltická pumpa Perimax 12, výrobce Spetec GmbH (Německo), spolu s autosamplerm CETAC ASX-500 (USA). K přípravě ultračisté vody sloužilo zařízení MilliQ-Element, výrobce Millipore (Francie).

Správné nastavení přístroje ICP-MS a pracovní podmínky shrnuje následující tabulka 4:

Tab. 4: Některé parametry nastavení přístroje ICP-MS.

Příkon plazmy [W]	1350
Průtoky plynů [ $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ]	
– chladicí	13.20
– pomocný	0.65
– zmlžovací	0.81
Nastavení detektoru:	
– počet kanálů	3
– snímací kmitočet ( <i>sweeps</i> )	650
– prodleva [ms]	10
– šířka kanálů ( <i>channel space</i> )	0.02
– doba získávání signálu [s]	50



## 4.2 ZÁKLADNÍ PARAMETRY METODY

**Mez detekce (LOD)** a **mez stanovitelnosti (LOQ)** udávají, jakou koncentraci je přístroj ještě schopen zaznamenat, změřit a kvantifikovat. Obecně se jako vypovídající hodnoty (LOD a LOQ) uvažují troj- či desetinásobky hodnoty směrodatné odchylky průměru slepého vzorku (tzv. slepých pokusů), instrumentálních slepých vzorků nebo poměrů signál / šum. V rámci této práce byla optimalizována metoda, výsledky jsou popsány v kapitole 5.1.

Pro zajištění co možná nejvyšší **přesnosti** měření je většinou nutné nastavit přístroj tak, aby byl jeden vzorek vždy proměřen alespoň ve třech opakováních (standardně, avšak je možné zadat jich i více). V rámci jednoho cyklu pak lze z těchto tří měření vypočítat relativní směrodatnou odchylku (RSD). Tento údaj počítá software automaticky jako procenta odchylky od průměru všech tří změřených hodnot jednoho vzorku. Hodnoty RSD by obecně neměly překročit 10 %.

**Správnost** výsledků se posuzuje obvykle pomocí souběžného stanovení jódu v certifikovaném referenčním materiálu (CRM) se stejnou nebo s podobnou maticí. Komerčně dostupný je však prozatím pouze CRM s deklarovaným obsahem jódu v mořské vodě, který ale není vhodný pro porovnávání se „sladkými“ srážkovými a povrchovými vodami. Pro tyto účely proto byl použit univerzální postup – průběžné opakované měření kalibračních standardů. Nejčastěji byl mezi vzorky zařazen opakovaně kalibrační standard jódu o koncentraci  $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Pro účely dlouhodobé **opakovatelnosti** byla poněkud netradičně využita možnost změřit některé dříve analyzované vzorky ještě jednou, tentokrát na jiném pracovišti s obdobným přístrojem ICP-MS. Konkrétně se jednalo o instrument PERKIN ELMER, model ELAN DRC-E (s axiálním uspořádáním) ve Státním zdravotním ústavu v Praze-Vinohradech. Parametry nastavení obou přístrojů byly srovnatelné.

#### 4.3 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁL

- Kalibrační standard: Jodid draselný (KI) jako přípravek AccuLon reference standard, koncentrace  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; výrobce AccuStandard Ltd. (USA)
- Kalibrační standard: Jodid draselný (KI) jako přípravek Českého metrologického institutu CRM CZ 9074(1H) jodidy, koncentrace  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; výrobce Analytika s.r.o. (ČR)
- Kalibrační standard: Jodičnan draselný pevný ( $\text{KIO}_3$ ): Výrobek CertiPur, standard pro odměrnou analýzu a jodometrii; výrobce Merck (Německo)
- Koncentrovaná kyselina dusičná čistot ultrapure a p.a.; výrobce Merck (Německo)
- Amoniak (azan), koncentrovaný vodný roztok čistoty p.a.; výrobce Penta (ČR)
- Hydroxid tetramethylamonný (TMAH): 10% roztok; výrobce: Merck (Německo)
- Interní standard – antimon (jako roztok  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  v 7%  $\text{HCl}$ ): Výrobek CertiPur, koncentrace  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; výrobce Merck (Německo)
- Interní standard – tellur (jako roztok  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  ve 2%  $\text{HNO}_3$ ): Výrobek CertiPur, koncentrace  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; výrobce Merck (Německo)
- Interní standard – indium (jako roztok ve 2%  $\text{HNO}_3$ ): Výrobek Astasol, koncentrace  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; výrobce Analytika s.r.o. (ČR)
- Plyn argon o čistotách 4.6 a 4.8, výrobce: Linde Gas a.s. (ČR)

#### 4.4 ODBĚR VZORKU A PŘÍPRAVA K ANALÝZE

Většina práce vznikla v rámci projektu NAZV QH92040 „Geobiochemický transport jodu z půdy do rostliny v marginálních (LFA) oblastech“, řešeném v období let 2009 – 2011. Na tomto projektu se podíleli pracovníci z Agrovýzkumu Rapotín s.r.o., kteří prováděli sběr vzorků z oblasti Jeseníků, dopravu do Českých Budějovic a také některé analýzy půd.

Odběr vzorků vod se řídí obecně platnými standardy (ČSN EN ISO 5667, části 1 až 15). Vzhledem k nízké koncentraci stanovovaného prvku je třeba mít na zřeteli, že i sebemenší kontaminace jakoukoliv formou jódu může ovlivnit výsledek. Vzorky byly proto odebírány do pečlivě vymytých skleněných nebo plastových nádob, které se však před vlastním odběrem ponechaly alespoň 2 dny ponořené do přibližně 5% roztoku kyseliny dusičné (o čistotě „p.a.“) a poté další den v demineralizované vodě. Kyselina dusičná zajistí oxidaci sloučenin jódu a následné uvolnění těkavých zoxidovaných forem. Důkladné omytí demineralizovanou vodou se provádí proto, aby zbytky kyseliny dusičné v nádobách nerušily stanovení na ICP-MS.

Odebraný vzorek je nutné uchovávat v temnu při nízké teplotě kolem 4 °C, v chladničce. Při teplotách obvyklých v laboratoři by mohly probíhající mikrobiologické a fotochemické procesy ovlivnit množství jódu v roztoku. Běžně užívaná konzervace vodných vzorků okyselením (např. HNO<sub>3</sub>) nebyla použita, neboť jód se v okyseleném vzorku při pH přibližně 4 a nižším stává nestabilním a mohl by ze vzorku tékat. Naopak, kyselina dusičná byla s výhodou použita pro vymývání jódu z přístroje i z aparatury.

Vzorky vody je následně nutné zfiltrovat co nejdříve po odběru. Přestože bývají stabilní mnohdy i celé týdny, mohou obsahovat zákal nebo usazenou zeminu, případně sinice, řasy a jiné organismy. Existuje zde totiž vysoké riziko zpětného vyluhování sloučenin jódu z pevné fáze do kapaliny (ve výjimečných případech i naopak, jód se může sorbovat v sedimentu). Filtrace byla provedena za sníženého tlaku přes membránové filtry o velikosti pórů 0,40 až 0,50 μm, tyto filtry byly před použitím 2x vyvařeny v demineralizované vodě. V případě silně znečištěných vod, například odpadních nebo lyzimetrických, byly použity filtry ze skleněných vláken či bezpopelové papírové filtry – tyto typy již není nutné převařit, stačí je dostatečně promýt demineralizovanou vodou, aby se uvolnily nečistoty a zbytkové ionty na filtru. Čištění samotné filtrační aparatury bylo nejprve provedeno naplněním asi 5% roztokem HNO<sub>3</sub> (p.a.) a ponecháním po dobu

jednoho dne, poté naplněním čistou demineralizovanou vodou a ponecháním rovněž po dobu jednoho dne. Postup je tedy stejný jako u přípravy odběrných nádobek a vzorkovnic (viz výše). Tím byl eliminován vliv potenciálního znečištění aparatury a veškerých nádob jódem.

Během filtrace na membránovém filtru byla nejprve celá aparatura (zejména filtr) propláchnuta malým množstvím vzorku, teprve poté byl vlastní vzorek zfiltrován. Malým množstvím filtrátu byla také vypláchnuta nádoba pro skladování přefiltrovaného vzorku. Při plnění skladovací nádoby musí hladina již zfiltrovaného vzorku sahat až téměř po okraj, při nedostatečném zaplnění lahve totiž hrozí přechod těkavých sloučenin jódu (zejména elementárního a alkylovaného) do vzdušné fáze a následné ochuzení vzorku o jód při otevření lahve. Filtráty byly uchovávány při teplotě asi 4 °C v chladničce a zpravidla do jednoho měsíce změřeny, avšak takto uschované zůstávají stabilní i delší dobu.

Materiál, z něhož jsou odběrové lahve vyrobeny, by mohl při skladování hrát určitou roli. Proto se obecně při dlouhodobém skladování vzorků se stopovými koncentracemi jódu upřednostňují spíše skleněné nádoby před plastovými, především kvůli potenciálním paměťovým efektům. U takto nízkých koncentrací jódu je také možné, že typ filtru ovlivní obsah jódu v konečném zfiltrovaném vzorku, ať již záporně (vliv sorpce na filtr) či kladně (kontaminací z filtru). U vodných vzorků uchovávaných ve skle je dále běžné, že se konzervují, například 0,5% roztokem amoniaku, avšak u vzorků s obsahem jódu toto nebylo v literatuře dle dostupných informací nikdy popsáno. Naším cílem proto bylo přímé ověření statistické významnosti vlivu materiálu skladovací nádoby a filtru a též případné konzervace vzorku na koncentraci jódu. Jako materiál posloužily vzorky odebrané dne 12. 11. 2009 v horním povodí řeky Blanice (podrobnosti v kapitole 4.6 této práce). Celkem 16 vzorků bylo uloženo do čtyřech sérií s odlišnými podmínkami skladování, jak uvádí tabulka 5. Dvě série vždy v PE lahvích bez konzervace a další dvě série ve skleněných lahvích s přídavkem 0,5% vodného roztoku amoniaku. A konečně v každé této dvojsérii se použil buďto filtr membránový (Pragopor 6), nebo ze skleněných vláken (Sartorius GMF5) o velikosti pórů 0,45 µm. Přibližně po měsíci skladování za stejných podmínek (tma, 4 °C) byly všechny vzorky najednou proměřeny na ICP-MS, opět s nastavením shodných instrumentálních parametrů.

Tab. 5: Označení vzorků, jejich uchovávání, konzervace a použité filtry.

<b>Varianta</b>	<b>Vliv uchovávání</b>	<b>Vliv filtrace</b>
0-GF	PE – láhev, bez konzervace	Skleněný filtr
0-MF	PE – láhev, bez konzervace	Membránový filtr
NH <sub>3</sub> -GL	Skleněná láhev, konzervace 0,5% NH <sub>3</sub>	Skleněný filtr
NH <sub>3</sub> -MF	Skleněná láhev, konzervace 0,5% NH <sub>3</sub>	Membránový filtr

Výsledky jsou popsány a publikovány v odborném časopise (Šeda et al., 2011a) a též v této práci v kapitole 5.2. Jelikož statistická významnost nebyla potvrzena, na všechny pozdější čerstvě odebrané vzorky byly použity nádoby plastové (zpravidla o větším objemu) a filtrát vhodný k analýze (podrobný postup viz dále) byl po filtraci na membránovém filtru již skladován v menších skleněných nádobkách. Pouze u silně znečištěných vzorků (zejména z ČOV) musel být použit nejprve skleněný filtr o větší pórovitosti a poté klasický membránový filtr. Toto platí pro všechny vzorky odebrané, filtrované a uchované od roku 2010.

## 4.5 ANALÝZA POMOCÍ ICP-MS

Ačkoliv i v ČR platí od roku 2005 mezinárodně uznávaná norma pro analýzu vod pomocí ICP-MS (ČSN EN ISO 17294), stanovení jódu v ní není zahrnuto. Vlastní analýzu provází celá řada obtíží, způsobených zejména nestabilitou a těkavostí jódu i jeho sloučenin. V první řadě bylo nutné správně zvolit hodnotu odpovídající relativní atomové hmotnosti prvku, respektive poměru hmotnosti ku náboji, na kterém se bude jód měřit, dále vhodný vnitřní standard a další parametry. Uvedené aspekty budou v této kapitole podrobně rozebrány.

Přirozeně se vyskytuje pouze stabilní izotop jódu I-127, přesně jej lze nalézt na hodnotě 126,9 amu. Jód má též další izotopy, zejména I-129 a I-131, ty jsou však radioaktivní a námi zvolenou metodou prakticky nedetekovatelné, a to i vzhledem k jejich řádově ještě nižší koncentraci – proto tyto izotopy nebyly brány v potaz. Nastavení výše uvedené hodnoty je sice dáno poměrem hmotnosti ku náboji ( $m/z$ ) a teoreticky je nutno počítat i s tím, že některé prvky v přístroji mohou tvořit i vícenásobně nabitě částice, ovšem v případě jódu je možnost vytváření iontů s nábojem  $2+$  a vyšším v plazmatu prakticky zanedbatelná. Ze všech těchto důvodů je hodnota  $m/z = 126,9$  považována za jedinou možnou.

Na zvoleném přístroji je vždy nutné optimalizovat přívod inertního plynu, v našem případě byl použit běžně dostupný a hojně využívaný argon. Tento plyn slouží jednak jako nosič zmlženého vzorku do plasmy, zároveň funguje i jako chladicí a pomocný plyn. Jeho spotřeba na ICP-MS je poměrně vysoká, což je jeden z důvodů, proč jsou i celkové náklady na provoz tohoto přístroje tak vysoké. Argon se dodává v různých stupních čistoty – zejména technický (označení 4.6, udávaný obsah argonu 99,996%) a čistý (označený 4.8, udávaný obsah argonu 99,998%). Některé specializované firmy nabízejí dokonce ještě vyšší čistotu, vhodnou například pro chromatografii. Bylo by tedy zajímavé zjistit, do jaké míry ovlivňuje čistota argonu analýzu námi zvoleného elementu – jódu. Při jednom pokusu byl nejprve použit argon s nižší čistotou a poté při dalším měření argon s vyšší čistotou. Celý tento drobný experiment byl koncipován jako orientační (zaměřený na interference od xenonu), nikoliv kvantitativní – nelze jej tedy spolehlivě statisticky vyhodnotit.

Jód se z přístroje i z jeho periferií neobyčejně těžko vymývá. Pravděpodobně interaguje s vnitřním povrchem nasávacích plastových hadiček a s dalšími částmi uvnitř

přístroje (tzv. paměťové efekty, memory effects). Efekt je zapříčiněn malým průřezem a současně velikou vnitřní plochou plastových hadiček. Proto bylo bezpodmínečně nutné před každým měřením nechat přístroj dle potřeby několik jednotek až desítek minut proplachovat vodou a zároveň sledovat signál na „hmotě“ 126,9. Někdy byly také na několik minut zařazeny proplachy roztokem 0,5% až 1% TMAH (hydroxid tetramethylamonný) nebo roztokem 5% HNO<sub>3</sub>, neboť tato činidla mají schopnost odstraňovat jód (i některé další prvky) z přístroje a snížit tím míru kontaminace jódem. Zároveň byly během měření nastaveny vyšší časy na proplach mezi jednotlivými vzorky – alespoň 60 vteřin. Součástí metodiky též bylo opakované proměření kalibračního standardu mezi vzorky, přibližně vždy po 10 – 15 vzorcích. Tím bylo možné zkontrolovat a ověřovat správnost výsledků a včas zjistit případné odchylky během měření. Pokud ani zvýšené promývání nepomáhalo a pozadové hodnoty signálu byly příliš vysoké, konečným řešením většinou byla výměna všech přívodních hadiček a spojek.

Jako vnitřní standard při analýze na ICP-MS byl použit antimon, důvody jsou podrobněji rozebrány v kapitole 5.1.

## 4.6 OBSAH JÓDU V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Jako základní zájmová oblast bylo určeno horní povodí řeky Blanice v chráněné krajinné oblasti Šumava, nedaleko Prachatic v jižních Čechách, se zvýšenou péčí o krajinu, s přísnou regulací jejího využití a s omezeným pohybem v krajině. Zde byl v letech 2009 – 2010 sledován obsah jódu. Vzorky vody byly odebírány od Puchěřského potoka až po část řeky Blanice nad Živným potokem celkem ve čtyřech časových termínech – od listopadu 2009 do července 2010. Odběrová místa na řece Blanici jsou vyznačena na mapách v přílohách IIIa – IIIc. Z vlastního toku řeky a jejích přítoků bylo v prvním období (listopad 2009) z šestnácti odběrových míst odebráno celkem 16 vzorků, postupně se počet odběrových míst rozšířil až na 20. Postupné rozšiřování studovaných lokalit je důvodem pro na první pohled nesouvislé číslování odběrových profilů – viz tabulku 6. Celkem tak bylo odebráno a analyzováno přes 70 vzorků. Některé z těchto vzorků se týkají zároveň vyhodnocení obsahu jódu v oblasti čistíren odpadních vod (viz kapitulu 4.9).

Druhou zájmovou oblast tvořily Jeseníky; odtud byly vzorky získávány prostřednictvím s námi spolupracujícího střediska Agrovýzkum Rapotín s.r.o., neboť toto pracoviště se problematikou jódu také dlouhodobě zabývá. Oblast našeho zájmu spočívala především v porovnání celkové bilance jódu v prostředí, zejména obsahu zmíněného elementu v povrchových a srážkových vodách. Zájmovou oblast s odběrovými místy na dvou potocích zobrazují mapy v příloze I a II. První potok v oblasti Annova (odvozené patrně od nedalekého Annenského dvora) se nachází na jihozápad od obce Rapotín, mezi dvěma odběrnými místy (Annov D a Annov H) je umístěno zimoviště skotu. Potok se následně vlévá do říčky Desná, protékající Rapotínem. Druhý potok teče na východ od Rapotína a má taktéž dvě odběrná místa, mezi nimiž je ustájen skot (od toho nejspíše označení Salaš). Také voda z tohoto druhého sledovaného potoka míří do říčky Desná, ovšem se společným krátkým úsekem Rejchartického potoka.

Veškeré postupy při odebírání vzorků, jejich skladování a při vlastním stanovení, byly prováděny podle námi optimalizované metodiky, podrobněji popsané v kapitolách 4.4 – 4.5 (Šeda et al., 2011b).



Tab. 6: Místa odběru vzorků v povodí řeky Blanice.

<b>Lokalita</b>	<b>č.</b>	<b>Název toku a kilometráž</b>
Blanice, nad Arnoštovem	01	Blanice, říční km 90,1
Nad Arnoštovem	02	Puchéřský potok
Spálenec, u Farmy perlorodek	03	Levostranný přítok Blanice
Před soutokem s Tetřívčím potokem	04	Blanice, ř.km 85,8
Před soutokem s Blanicí	05	Tetřívčí potok
Zbytiny, nad obcí	19	Zbytinský potok
Zbytiny, pod obcí	06	Zbytinský potok
Blažejovice, most silnice č.141	07	Blanice, ř.km 77,2
Nad Blažejovicemi	26	Černý potok
Blanický mlýn u Blažejovic	08	Černý potok
Záblatí, nad obcí	09	Farský potok
Záblatí, pod obcí	10	Blanice, ř.km 66,6
Silniční most za Záblatím	11	Cikánský potok
Zábrdský mlýn	12	Blanice, ř.km 64,0
Před soutokem s Blanicí	13	Žárovenský potok
Pod Husineckou přehradou (odtok)	14	Blanice, ř.km 57,8
Těšovice, most silnice č.141	16	Blanice, ř.km 52,7
Ještě před ČOV Prachatice	18	Živný potok
Bělečský mlýn, most silnice č.145	15	Živný potok
Po soutoku se Živným potokem	17	Blanice, ř.km 52,1

## 4.7 OBSAH JÓDU VE SRÁŽKÁCH

Původním záměrem bylo porovnat skutečně naměřené hodnoty jódu ve srážkách s dostupnými údaji v literatuře, zároveň si tak ověřit funkčnost metodiky stanovení metodou ICP-MS. Naměřené hodnoty také měly sloužit k doplnění informací o pohybu jódu v oblastech, kde byl jód v povrchových vodách již analyzován (viz kapitolu 4.6). Depozice jódu ze srážek je v takových oblastech nejvýznamnějším přirozeným příspěvkem jódu v celkové bilanci prostředí. To se týká nejen Šumavy, ale i oblastí Jeseníků, odkud jsme vzorky dostávali prostřednictvím Agrovýzkumu Rapotín s.r.o. Zajímalo nás také porovnání obou lokalit z hlediska přísunu a přesunu jódu z atmosféry do vody a půdy.

Instalované srážkoměry byly vlastní výroby – v podstatě se jednalo o zatíženou skleněnou nádobu s úzkým hrdlem, do níž ústila nálevka se sítím uvnitř. Síto zabránilo kontaminaci většími částicemi nebo organismy. Nádobu i nálevku byly před instalací ošetřeny důkladným vymytím v kyselině dusičné a v demineralizované vodě, podobně jako sběrné nádoby (viz kapitolu 4.4). V požadovaném intervalu (v různém rozmezí) byl vzorek odebrán a změřen objem, zachycená tekutina byla následně zfiltrována na membránových filtrech za sníženého tlaku a uskladněna v chladu a temnu. Periodicita odběrů i délka období získávání směšného vzorku se lišila podle našich možností, a to i vzhledem k nutné přepravě části získaných vzorků z Jeseníků do Českých Budějovic k analýze. Většinou docházelo k odběru 1x za měsíc.

Zcela neplánovaná aktivita, kterou jsme se zabývali, přibyla až v průběhu experimentů a během období řešení grantu NAZV QH92040. Dne 20. března 2010 totiž vybuchla islandská sopka Eyjafjallajökull a po dobu své aktivity chrlila do atmosféry sopečný prach a popel (viz obrázek v příloze V). Mrak z takto vytvořených částic se vlivem proudění posouval směrem jihovýchodním nad Evropu, až dorazil i nad ČR. Nejvyšší koncentrace v atmosféře nad naším územím byla naměřena mezi 16. a 20. dubnem 2010, v tomto intervalu byl dokonce vyhlášen dvoudenní zákaz veškerého leteckého provozu. Jestliže se v literatuře spekuluje o přítomnosti jódu v sopečném magmatu, tehdy nastala možnost nepřímo tuto domněnku potvrdit nebo vyvrátit. Nejvíce nás samozřejmě zajímalo, zda částice sopečného původu obsahují jód a zda se tedy vulkanická činnost Země může v globálním měřítku zapojovat do pozitivní bilance biogeochemického cyklu jódu nad kontinenty.

Vzhledem k velmi krátkému období nejvyšší aktivity sopky vedoucímu k rychlému rozhodnutí o uskutečnění experimentu nebyl čas na rozsáhlejší přípravu. Byly tedy využity stávající srážkoměry na lokalitě Jeseníky (Rapotín), jeden srážkoměr byl pak přidán přímo na střechu budovy Katedry aplikované chemie Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Další odběrové místo bylo zřízeno ve Veselí nad Lužnicí (jižní Čechy). Sloužilo pouze k ověření správnosti naměřených výsledků na hlavní lokalitě v Českých Budějovicích, proto zde byly provedeny pouze dva odběry v období během výskytu sopečného prachu nad ČR a po něm. V rámci celé České republiky tak srážkoměry zachytávaly srážky na třech rozdílných lokalitách. Bohužel jsme však vzhledem k časové tísně a nemožnosti ovlivnit vývoj počasí nedokázali odebrat vzorky každý den. Nejčastější odběry byly prováděny na hlavní lokalitě (České Budějovice), a to od 17. dubna do 16. května 2010. Důvodem byla očekávaná přítomnost sopečného prachu nad územím ČR z právě aktivní islandské sopky Eyjafjallajökul. Nicméně takto byly získány směsné vzorky za určitá období, které reprezentují obsah jódu ve srážkách buďto čistých, nebo mírně či silně ovlivněných erupcemi sopky. Dílčím cílem bylo též určit, za jak dlouho se hodnoty obsahu jódu vrátí k normálu. Zbývá dodat, že všechny vzorky pro analýzu tohoto jevu byly odebírány a upraveny stejným postupem jako ostatní srážkové vody.

## 4.8 OBSAH JÓDU V LYZIMETRICKÝCH VODÁCH

Cílem této dílčí úlohy bylo objasnění transportu jódu z hnojiv, biologického materiálu (trus dobytka) a ze srážek do půdy a půdní vody a následné vymývání do podzemních vod a otoků. Z důvodů zejména finančních jsme se rozhodli zabudovat do země čtyři zařízení vyrobená svépomocí. Obrázky v přílohách IVa, IVb pořízené *in situ* dokumentují, jak zařízení vypadá a jakým způsobem je umístěno v zemi. V podstatě se jedná o misku o rozměrech cca 30x40x8 cm vloženou do půdy v hloubce 50cm v přirozeném prostředí lokality, vyplněnou štěrkem a zakrytou propustnou síťovanou geotextilií. Z této misky vede plastová hadička odvádějící vodu do sběrné nádoby o objemu 2000 ml. Nádoba z PE je zavěšena na drátu v plastové rouře sahající až k povrchu. Terén byl po instalaci urovnán tak, aby žádná z komponent nenarušovala přirozený tok vody půdou. Princip funkce je jednoznačný – voda, která přirozeně protekla nenarušenou vrstvou půdy mocnou 50cm, se přefiltrovala přes síto a štěrk a následně se hromadila ve sběrné nádobě, odkud byla jedenkrát do měsíce odebírána díky přístupu plastovou rourou.

Lyzimetry byly umístěny na čtyři rozdílná, avšak blízko sebe umístěná stanoviště v Arnoštově, oblast Šumava. Základní rozdíl spočíval ve využití pozemků, na nichž byly lyzimetry umístěny – první byl loukou (3x ročně sečenou, biomasa odvezena), druhý byl označen jako úhor (již několik let je zcela ponechán ladem), třetí pozemek sloužil jako spásaná pastvina a konečně čtvrtý pozemek byl v lesním prostředí. Výsledky ze třetího pozemku nás zajímaly nejvíce, neboť jsme předpokládali, že dobytek, přikrmovaný krmnými doplňky s obsahem jódu, bude ve formě výkalů přispívat ke zvyšování obsahu jódu v půdě. Naopak další dvě stanoviště by dle našeho mínění měly v půdě obsahovat jódu méně. Dále jsme předpokládali, že obsah jódu v půdě přímo ovlivní i koncentrace jódu v eluátu jímaném v lyzimetrech. Čtvrtý lyzimetr byl umístěn do prostředí nedalekého smrkového lesa a sloužil především jako kontrola. Bohužel se u posledního zmíněného lyzimetru vyskytly funkční potíže, náprava si vyžádala nějaký čas a tak byla data získávána až od jara roku 2011. Všechny vzorky byly po filtraci změřeny na ICP-MS.

## 4.9 JÓD A ČOV

Člověk vnáší do vodního prostředí také nezanedbatelná množství jódu, zejména močí. Všechna větší města v ČR již mají svou čistírnu odpadních vod (ČOV), kde se shromažďuje a čistí odpadní voda z celé městské oblasti. Jednoduchou úvahou můžeme tedy dospět k teorii, že čím více obyvatel ve městě, tím více jódu by mělo protékat ČOV ve spádové oblasti města. Proto byly do našeho malém experimentu vybrány pro porovnání tři lokality.

ČOV Břehov, nedaleko Českých Budějovic, je specifická především tím, že se nejedná o klasickou velkou čistírnu odpadních vod, nýbrž o čistírnu kořenovou (někdy též označovaná jako umělý mokřad). Přilehlá obec Břehov, odkud odpadní voda pochází, má pouhých 120 obyvatel. Účinnost této čistírny potvrzuje řada prací, např. Vymazal (2009). Problematikou vyhodnocení obsahu jódu v přítoku, odtoku i v biomase se však dosud nikdo nezabýval. Vzhledem k celoročně velmi nízkému průtoku i k počtu obyvatel obce byly vzorky odebrány pouze na místě přítoku do ČOV a odtoku z ní.

Ve druhé lokalitě na Prachaticku se nachází obec Zbytiny, kolem níž nedaleko protéká sledovaná řeka Blanice. Obec se 300 obyvateli má vlastní malou automatizovanou ČOV se dvěma biologickými dočišťovacími rybníky. Vzorky byly odebírány ve Zbytinském potoce nad obcí, poté v odtoku přímo z čistírny a nakonec opět ve Zbytinském potoce, přibližně 200 metrů od výpusti ČOV.

Třetí lokalitou je ČOV Prachatice, která leží v zájmové oblasti řeky Blanice, kde jsme jód v povrchových vodách již měřili. Prachatice se svými téměř 12 000 obyvateli náleží k největším městům na Šumavě, zajímalo nás tedy, kolik jódu přitéká splaškovými vodami do ČOV a kolik jódu se během čistícího procesu odstraní. Zbýlý jód se totiž dostává do Živného potoka, kam se přečištěná voda vypouští. Tento potok se přibližně po čtyřech kilometrech toku vlévá do řeky Blanice. Dlužno podotknout, že dle dostupných informací se žádná ČOV nezabývá sledováním obsahu jódu ve „svých“ vodách, natožpak problematikou odstraňování či reutilizace tohoto elementu. Hypoteticky vyvstává hned celá řada otázek. Jak významné je pro potok zatížení jódem odpadní vodou z malé vesničky a z dvanáctitisícového města? Dokáže se i řeka, do níž potok ústí, vypořádat se zvýšeným obsahem jódu ve vodě z potoka, například pouhým naředěním? Jaká je účinnost ČOV v odstraňování jódu?

Vzorky byly na obou lokalitách odebírány ve třech obdobích, současně při odběrech na řece Blanici – tedy v březnu, v dubnu a v červenci 2010 – a byly zpracovány a analyzovány současně s ostatními vzorky podle metodiky podrobně uvedené v kapitolách 4.4 – 4.5.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1 OPTIMALIZACE METODY

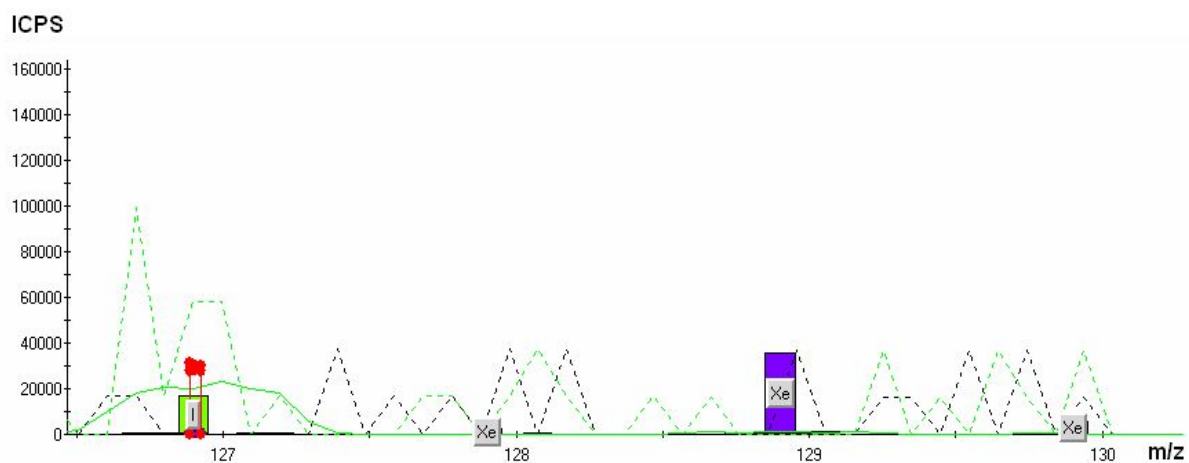
Z deseti opakovaných měření slepého pokusu (nejprve demineralizovaná voda s přídatkem 0,5%  $\text{NH}_3$  *aq.*, poté i bez přídatku amoniaku) byl vypočten detekční limit (LOD) jako trojnásobek relativní směrodatné odchylky (RSD)  $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , takže činil  $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Obdobně byla stanovena mez stanovitelnosti (LOQ) jako desetinásobek směrodatné odchylky. LOQ činila  $0,30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , což je v dobré shodě s použitou výchozí normou ČSN EN 15111, která vyžaduje u stanovení stopových prvků v potravinách dosažení LOQ  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Nejprve byla použita metoda externí kalibrace ( $n = 5$ ) v rozsahu  $0 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , která poskytla velmi dobrou lineární závislost ( $R^2 = 0,9991$ ) v široké škále koncentrací. Pro účely ultrastopové analýzy však vzhledem k předpokládanému obsahu jódu ve vodách nadále postačila kalibrační řada s pěti kalibračními roztoky o koncentracích 0, 5, 10, 20 a  $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Taková externí kalibrace pak poskytla prakticky ideální lineární závislost ( $R^2 = 0,9996$ ). Správnost získaných výsledků byla ověřena použitím kalibračního standardu. Dlouhodobou opakovatelnost pak prokázalo další měření sedmi vzorků na jiném přístroji ICP-MS na Státním zdravotním ústavu v Praze (viz kapitolu 4.2). Výsledky získané měřením na obou přístrojích se statisticky významně nelišily, odchylka žádného z analyzovaných vzorků nepřekročila hodnotu  $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Jako vnitřní standard byl použit antimon, neboť již v koncentraci  $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  poskytuje velice výrazný a především stabilní signál, což ho činí ideálním vnitřním standardem při stanovení jódu. Výjimku tvoří analýzy vod z rudných oblastí, v takových vzorcích se může objevit nezanedbatelné množství rozpuštěného antimonu. V uvedeném případě je pak vhodné použít tellur, předepsaný některými normami pro stanovení na ICP-MS (ČSN EN 1511). Oproti antimonu má však tellur tu nevýhodu, že pro dosažení stejného signálu je nutné použít řádově 10x vyšší koncentrace vnitřního standardu, čímž se mimo jiné zvyšuje opotřebení detektoru. Významný problém může někdy představovat tvorba asociátů, které mohou způsobovat interference. V praxi uveďme například asociát  $\text{ArO}^+$ , který lze detekovat na „hmotě“ 56, neboť ta je opět dána poměrem součtu hmotností ku náboji. V případě jódu by teoreticky přicházela v úvahu interference na „hmotě“ 127 – vytvářená možným spojením india a uhlíku ( $114,9 + 12,0 = 126,9$ ).

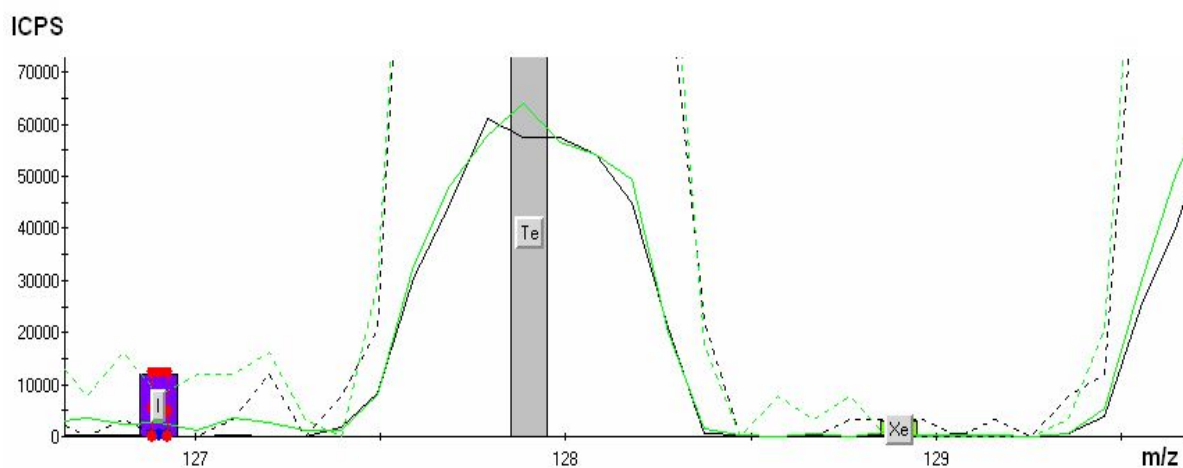
Indium se přitom ve vodách přirozeně prakticky nevyskytuje, avšak je často užíváno jako tzv. vnitřní standard pro účely analýzy technikou ICP-MS. V případě stanovování obsahu jódu však nelze indium použít, neboť se všudypřítomným uhlíkem vytváří falešný signál (interferenci) na „hmotě“ 126,9 a může tak falešně navyšovat signál odezvy na detektoru. Právě z tohoto důvodu nemůžeme užívání india jako vnitřního standardu doporučit.

Ohledně čistoty argonu by mohla být největším problémem příměs xenonu. Ačkoliv jsou argon i xenon plyny takřka inertní, v prostředí plasmy jsou schopny tvořit tzv. agregáty s jinými prvky. Ovšem ještě větším problémem je obzvláště u xenonu jeho izotop Xe-129 o nezanedbatelném zastoupení 26% a hodnotě  $m/z = 129$ . To je totiž stejné  $m/z$  jako má jeden z přirozených izotopů jódu (I-129). Na obrázcích 3 a 4 je jasně vidět, že v nečistém argonu stopy xenonu způsobily poměrně vysokou odezvu na  $m/z = 129$ . Ta by při stanovení  $^{129}\text{I}$  mohla vadit – ačkoliv je třeba zdůraznit, že při správném vyladění přístroje a optimálním rozlišením ( $m/z$ ) se jód spolehlivě změří na „hmotě“ 127, neboť izotop I-129 je radioaktivní se zanedbatelnou přirozenou abundancí. Vysoký pík telluru na  $m/z = 128$  ve druhé ukázce měření je způsoben přidáním vnitřního standardu a nemá na výsledek měření vliv. Z výše uvedeného lze shrnout, že pro běžná měření a stanovení nízkých koncentrací jódu ve vodách pomocí ICP-MS není nutné používat argon o vysoké čistotě.





Obr. 3: Znatelné stopy xenonu detekované na m/z 129 v technické směsi argonu.



Obr. 4: Zanedbatelné stopy xenonu detekované na m/z 129 v čisté směsi argonu (po přidavku telluru jako vnitřního standardu).

## 5.2 Vliv PŘÍPRAVY A UCHOVÁVÁNÍ VZORKU

Bylo zjištěno, že typ použitého filtru (skleněný a membránový) nemá prokazatelný vliv ( $p < 0,05$ ) na obsah jódu ve vodách, filtráty ze skleněného i z membránového filtru vykazovaly téměř stejné hodnoty bez statisticky významného rozdílu (viz tabulku 7).

Ohledně diskutované konzervace vzorku byla testována možnost užití vodného roztoku amoniaku. Bylo však prokázáno, že přestože vzorky vody konzervované pomocí 0,5%  $\text{NH}_3$  ihned přímo na místě odběru vzorku obsahovaly průměrně o  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  jódu více, tento rozdíl je celkově statisticky nevýznamný ( $p < 0,05$ ). V dalších experimentech (i zde popsaných) jsme proto od jakékoliv konzervace upustili, vzorky byly pouze skladovány v temnu a v chladu ( $4^\circ\text{C}$ ).

Tabulka 7 : Vliv konzervace a typu filtru na obsah jódu ve vodě horní Blanice a přítoků z odběru 12.11.2009. Vše v jednotkách  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . GF = skleněný filtr, MF = membránový filtr, konzervant = 0,5%  $\text{NH}_3$  (aq.)

Profil	GF, bez konz.	MF, bez konz.	GF, konzerv.	MF, konzerv.
01	2,681	2,661	2,921	2,980
02	2,285	2,358	2,726	2,435
03	2,128	2,257	2,374	2,298
04	2,267	2,275	2,550	2,463
05	2,616	2,497	3,580	2,635
06	3,603	3,682	3,687	3,796
07	2,419	2,986	2,636	2,778
08	4,908	4,932	5,439	5,129
09	1,990	1,929	2,306	1,999
10	2,315	2,354	2,530	2,415
11	2,117	1,848	2,076	2,032
12	2,266	2,343	2,287	2,397
13	2,567	2,599	2,786	2,656
14	2,815	2,701	2,955	2,913
<b>15</b>	<b>7,625</b>	<b>7,985</b>	<b>8,099</b>	<b>8,151</b>
16	2,738	2,737	2,706	2,781
Průměr	<b>2,959</b>	<b>3,009</b>	<b>3,229</b>	<b>3,116</b>
RSD	1,389	1,469	1,477	1,491
p (vliv typu filtru) = 0,923 (bez konz.) a 0,837 (konz.)				
p (vliv konzervace) = 0,610 (GF) a 0,844 (MF)				

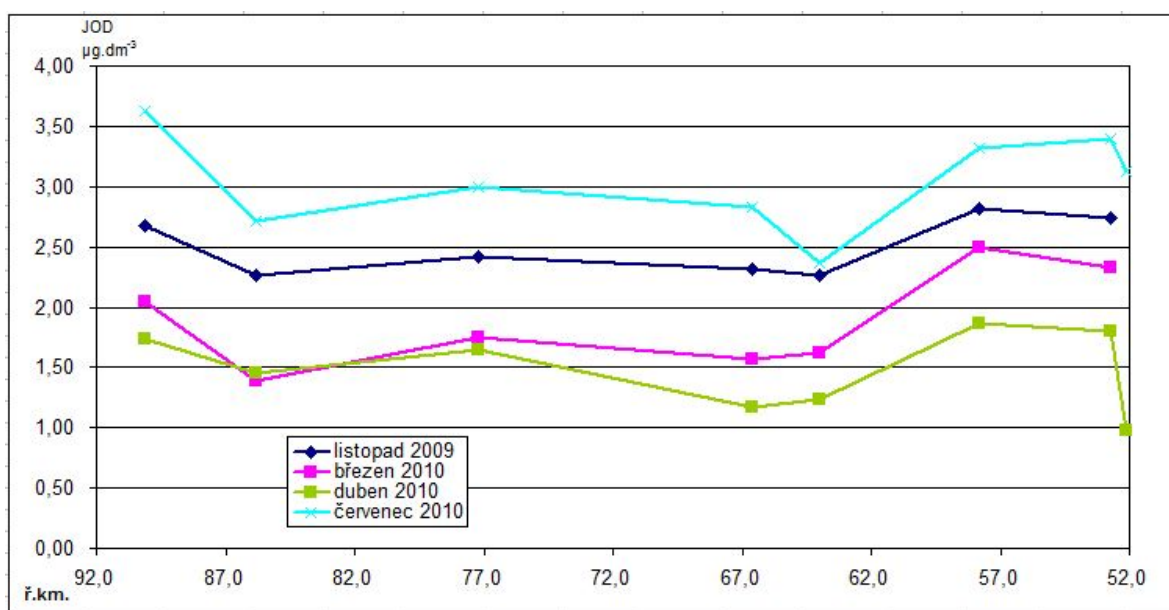
Konzervaci vzorku běžně užívanou kyselinou dusičnou jsme vyloučili. Během zařazení standardů s přídavkem  $\text{HNO}_3$  do právě měřené série na ICP-MS docházelo k nestabilitě signálu a k výsledkům s obecně nižšími hodnotami, než vykazovaly tytéž standardy bez přídavku kyseliny. Pravděpodobně tedy ve vzorku dochází k oxidaci a uvolnění jódu. Zejména s ohledem na velmi nízké koncentrace analytu je takový jev nežádoucí. S podobnými potížemi se při řešení stejného problému potýkali i jiní autoři (Montaser, 1998 ; Dorman a Steinberg, 2010 ; Michel a Villemant, 2003). Námi provedený malý experiment neumožňuje využití výsledků pro statistické účely, nicméně jako potvrzení domněnky to postačuje, všechny další vzorky jsme tedy ponechali bez konzervace.

### 5.3 OBSAH JÓDU V TOCÍCH V POVODÍ ŘEKY BLANICE

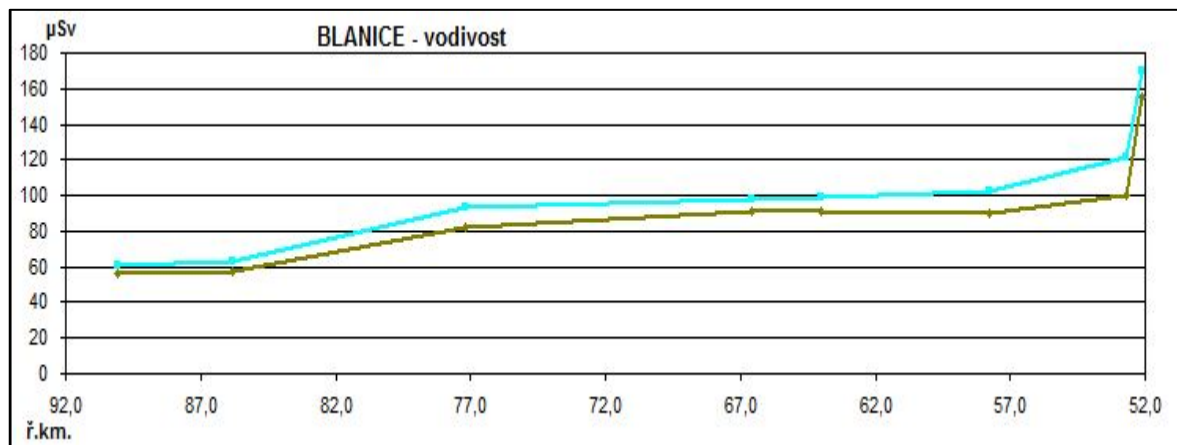
Průměrný obsah jódu v odebraných vzorcích z řeky Blanice se pohyboval v rozmezí  $1,48 \pm 0,30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (duben 2010) a  $3,05 \pm 0,38 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (červenec 2010). Průměrný obsah jódu v odebraných vzorcích ze všech přítoků řeky Blanice byl v rozmezí  $2,52 \pm 1,63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (březen 2010) a  $3,67 \pm 1,37 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (červenec 2010).

Údaje jsou zpracovány ve formě několika grafů. Obrázek 5 ukazuje, jak se mění obsah jódu v řece Blanici na jednotlivých profilech seřazených dle říční kilometráže. Podobně graf na obrázku 6 sleduje odběrová místa na Blanici vzestupně dle kilometráže a ukazuje, jak se měnila vodivost. Ta byla měřena pouze při dvou odběrech (duben a červenec 2010). Vodivost se trvale zvyšovala s tím, jak řeka Blanice přechází z malé čisté šumavské říčky do více znečištěné, středně velké jihočeské řeky. V průběhu toku se zvyšuje obsah rozpuštěných látek (které vždy nemusí být nečistotami) nejen vlivem kontaktu s okolím (sedimenty, břehy, meandry apod.), ale též vlivem přítoků. Největší vzestup vodivosti je vidět na posledním měřeném úseku Blanice, jde patrně o vliv obce Těšovice a zároveň o vliv přítoku Živného potoka, který je recipientem čištěné odpadní vody z poměrně velké ČOV Prachatice.

O to více je zarážející, že obsah jódu na tomto posledním úseku klesl (měřena byla ale pouze opět jen dvě poslední období, duben a červenec 2010). Pro tento pokles jsme nenalezli žádné přímé logické vysvětlení. Možnou hypotézou je, že s rostoucím zasolením vody v řece (měřeno vodivostí) a s rostoucím znečištěním organickými látkami dochází k intenzivnější methylaci jodidů na methyljodid, který pak z vody snadno vytěká. Na předcházejícím úseku řeky Blanice nedochází v průběhu toku k nijak dramatickým změnám, zdá se tedy, že řeka má autoregulační funkci a plynule a přirozeně vyrovnává obsah jódu ve vodě – ať již vytěkáním do vzduchu, naředěním či vazbou na sedimenty, dno a břehy řeky. To odpovídá i údajům z literatury (například Stewart a Carter, 2003; Tagami a Uchida, 2006; Ren a Fan, 2008). V časové posloupnosti je vidět velký rozdíl mezi jednotlivými odběry – nejvyšší hodnoty připadají na červenec 2010. To lze vysvětlit jednak sníženým průtokem vody v řekách v sušším období, ale zejména pak obecně vyšší letní biologickou aktivitou; urychlené mikrobiologické a biochemické procesy (včetně dekompozičních) způsobují rychlejší koloběhy látek v přírodě, tak je tomu pravděpodobně i v případě jódu (Fuge, 1986).



Obr. 5: Obsah jódu na měřených profilech řeky Blanice, seřazeno dle říční kilometráže.

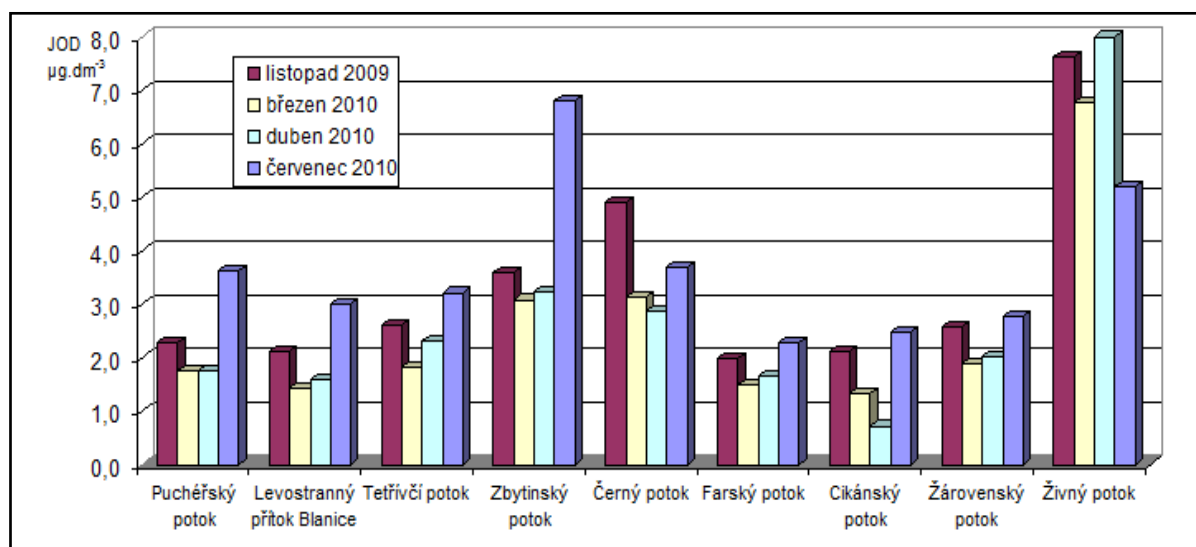


Obr. 6: Vodivost na měřených profilech na řece Blanici, seřazeno dle říční kilometráže.

U těchto tekoucích vod nebylo bohužel v našich silách měřit na odběrových profilech zároveň i průtok, hydrologická síť Povodí Vltavy a Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) zahrnuje pouze měření větších toků, v našem případě jen Blanice, a to ještě pouze na třech profilech (Blanický Mlýn, Podedvorský

Mlýn, Husinec). Námi naměřená data mohou vykazovat určité fluktuace – zejména v důsledku toho, že obsah jódu ve vodách může být v některých případech do jisté míry závislý na množství vody v korytě toků a na srážkovém úhrnu. To je dáno především změnami v rozpustnosti jódu ve vodě, vyluhováním z půdní složky prostředí (v rovnováze půda-voda) a také smyvem ze srážek. Avšak nutno dodat, že u takto malých potoků lokálního významu lze zmíněný jev zanedbat; v případě dalšího výzkumu větších řek by však neměl být opomíjen.

Zajímavý pohled na věc také nabízí porovnání obsahu jódu na řece Blanici mezi říčními kilometry 64,0 a 57,8. Zde se totiž nalézají Husinecká přehrada sloužící jako zdroj pitné vody. Ačkoliv je obecně platný fakt, že v takových vodních dílech dochází u většiny živin i u některých mikroelementů a polutantů k významnému snížení koncentrace sledovaného prvku v důsledku samočisticích schopností (Lett et al., 2004), v případě jódu se nic takového neděje a voda odebraná u výpusti z přehrady má naopak lehce zvýšené koncentrace jódu oproti vodě do nádrže přitékající.



Obr. 7: Koncentrace jódu v přítocích řeky Blanice.

Co se týče přítoků, nejvyšší koncentrace jódu byla stanovena ve vodě odebrané z Živného potoka ( $7,63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), nejnižší ve vodě Farského potoka ( $1,99 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Další zajímavé údaje lze vyčíst z grafu na obrázku 7. Zde jsou dobře viditelné zvýšené hodnoty obsahu jódu u Zbytinského potoka, což je patrně důsledek nejen zvýšené biologické aktivity, ale také příspěvkem menší obce Zbytiny, která svou odpadní vodu do zmíněného

potoka vypouští. Již uvedenou vyšší biologickou aktivitu v létě podtrhuje i fakt, že na konci ČOV Zbytiny dochází k ustálení a dočištění vody v tzv. biologických rybnících, kde především v teplých letních dnech dochází vlivem zvýšené biologické aktivity ke snížení biologicky odstranitelného znečištění vody. I ostatní přítoky mají vyšší obsah jódu v letním měsíci červenci, kdy byl odběr prováděn, což dobře koresponduje i s vyššími koncentracemi v řece Blanici, do níž se všechny uváděné přítoky vlévají. Rovněž Černý potok vykazuje v porovnání s ostatními přítoky vyšší hodnoty obsahu jódu, pravděpodobně kvůli tomu, že protéká zemědělskou usedlostí s intenzivním chovem dobytka – z krmných doplňků pro zvířata se může způsobem popsaným v literární části této práce dostávat jód až do vody v potoce. Nicméně jde o hodnoty zvýšené jen málo. Nejzajímavějším výsledkem s nejvyššími naměřenými hodnotami je hodnocení Živného potoka, což souvisí s vypouštěním přečištěné odpadní vody z ČOV Prachatice právě do uvedeného toku. Jedná se tedy o jód původu antropogenního, s nímž si čistírna odpadních vod nedokáže zcela poradit a významně tím přispívá ke zvýšení koncentrace jódu v Živném potoce. Podrobněji o této problematice pojednává kapitola 5.5.

## 5.4 OBSAH JÓDU V TOCÍCH V OBLASTI JESENÍKŮ

Soubor dat získaných z této oblasti je uspořádán v tabulce 8. Rozsah odpovídá odběrům od května 2009 do června 2011 v měsíční periodicitě, přičemž v některých měsících nebylo z časových důvodů možné vzorky odebírat.

Červeně vyznačené hodnoty byly rovnou vyloučeny z důvodu kontaminace. Již při zpracování vzorku naznačovalo neúměrné zakalení možnou kontaminaci sedimenty z potoka a organickými zbytky, pravděpodobně v důsledku chyb během odběru vzorku, a vzbuzovalo tak pochybnosti o čistotě vzorku. Vysoké hodnoty naměřené na ICP-MS jen potvrdily kontaminaci z prostředí, červeně vyznačená data ze dvou měření proto nebyla brána v úvahu při hodnocení. Naopak některé jiné vzorky se zvýšenými hodnotami (zejména na podzim 2010) byly čiré, bez jakýchkoliv chyb, vzorek byl tedy odebrán správně a naměřená data nebyla vyloučena. Jedna z hypotéz byla, že vzorky z lokalit Annov D a Salaš D budou obsahovat vyšší koncentrace jódu oproti lokalitám Annov H a Salaš H, neboť, jak již bylo zmíněno v metodické části, mezi dvěma odběrovými místy na potoce jsou umístěna zimoviště ustájeného skotu. Ukázalo se však, že toto nemá na koncentrace jódu v potoce žádný vliv, naopak, většinou byly hodnoty naměřené v potocích nad zimovišti mírně vyšší, nicméně stále v rozsahu směrodatných odchylek (RSD). Průměrné hodnoty u jednotlivých lokalit: ANNOV H  $1,60 \pm 0,65 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , ANNOV D  $1,88 \pm 1,18 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , SALAŠ H  $1,77 \pm 0,92 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , SALAŠ D  $1,42 \pm 0,58 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Vysoká hodnota směrodatné odchylky v lokalitě Annov D je způsobena zejména vyššími hodnotami naměřenými na podzim roku 2010. Původní domněnkou bylo, že zdrojem vyšších hodnot může být pozdní vliv popílku a prachu z islandské sopky z období pozdního jara 2010, o čemž pojednává kapitola 5.7. Ovšem vzhledem k tomu, že ve stejném období nebyly hodnoty jiných lokalit zvýšeny tak výrazně, jedná se pravděpodobně o jednorázové mimořádné zvýšení obsahu jódu například smyvem z polí, odpadní vodou, nízkým průtokem či dalšími faktory.

Porovnáme-li však období brzkého jara a pozdního léta 2010, lze pozorovat stejné navýšení hodnot, jako tomu bylo u potoků šumavských a na řece Blanici (viz kapitolu 5.3). I důvody zde budou podobné – zejména vyšší biologická aktivita a menší průtoky. Naším cílem bylo však zejména srovnání dvou lokalit jako celků – tedy jednak povodí Blanice a jednak oblast Rapotína v Jeseníkách. Statistické vyhodnocení je zde obtížné, jelikož se nejedná o rovnocenná data – u Blanice byly k dispozici data ze čtyř



jednorázových odběrů, zatímco druhý soubor dat tvoří neúplné měsíční odběry po dobu dvou let. Přesto můžeme např. porovnáním hodnot z obou lokalit poukázat na některé odlišnosti. Kupříkladu koncentrace jódu z oblasti Šumavy pod  $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  lze najít jen výjimečně, u druhé lokality je četnost takto nízkých hodnot mnohem vyšší. Analogicky to platí i opačně, u nejvyšších hodnot. I když nemohlo být precizní statistické vyhodnocení provedeno, a dle našeho názoru by ani nemělo vysokou vypovídací hodnotu, výsledky určitým způsobem naznačují, že ve zmíněných oblastech Šumavy je obsah jódu mírně vyšší oproti oblasti Jeseníků. Co je důležité, stejný trend byl zjištěn také u výsledků rozborů půdy, ale také u hodnocení obsahu jódu v lučních porostech (bylin). V Šumavské oblasti činil v roce 2010 průměr obsahu jódu v půdách  $278,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , zatímco v lokalitě Rapotín (Jeseníky) to bylo pouhých  $164,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Jeseníky lze tedy považovat za oblast na jód velmi chudou, při porovnávání se Šumavou (Trávníček et al., 2011b). Jeseníky mají navíc v porovnání se Šumavou lehce nižší roční srážkový úhrn a ve směru nad ČR převládajících západních větrů také leží dál od moře, takže se k nim může dostávat jódu méně. Zřejmou roli hraje též odlišné půdní prostředí obou porovnávaných lokalit.

Tabulka 8 : Obsahy jódu v potocích z oblasti Jeseníků. Vše v jednotkách  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Červené hodnoty značí kontaminované vzorky.

Lokalita	V-09	VI-09	VII-09	VIII-09	IX-09	X-09	XI-09	XII-09	I-10	II-10	III-10	IV-10	V-10	VI-10	VII-10	VIII-10	IX-10	X-10	XI-10	XII-10	I-11	II-11	III-11	IV-11	V-11	VI-11
Annov H	1,60	N/A	1,19	9,03	1,81	N/A	2,63	2,53	1,13	1,46	0,98	1,39	1,55	0,34	N/A	0,80	N/A	0,82	1,97	1,99	N/A	2,34	2,02	N/A	2,54	1,36
Annov D	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	2,13	2,00	0,89	1,19	0,67	0,84	1,66	0,53	N/A	0,86	3,14	5,48	2,29	2,09	N/A	1,83	1,97	N/A	2,51	1,87
Salaš H	1,81	N/A	1,30	2,99	1,07	N/A	3,32	2,91	1,10	1,72	1,10	0,73	1,49	0,65	N/A	0,35	3,74	N/A	1,51	1,84	N/A	1,98	1,94	N/A	2,11	4,06
Salaš D	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1,97	2,28	1,23	1,27	1,03	1,17	1,45	0,35	N/A	0,67	0,65	N/A	1,36	1,70	N/A	1,83	1,52	N/A	2,39	1,82

## 5.5 Vliv ČOV NA OBSAH JÓDU V RECIPIENTECH

Po našem zjištění zprvu překvapivě vysokých hodnot jódu v Živném potoce jsme se rozhodli pro detailnější prozkoumání tohoto jevu. Potok je zvláštní zejména tím, že do něj vtéká přečištěná odpadní voda z ČOV Prachatic. Pro vysvětlení takto vysokých hodnot v malém potoce jsme tudíž hledali příčinu v antropogenním zatížení z ČOV. Měřeními přímo uvnitř čistírny během normálního provozu bylo zjištěno, že na přítoku do objektu byl obsah jódu v odpadní vodě až  $57,9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (průměrně  $49,1 \pm 12,0 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Že si čistírna s takovým jódovým zatížením není schopna zcela stoprocentně poradit dokládá fakt, že hodnoty obsahu jódu na výpusti byly až  $28,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (průměrně  $19,6 \pm 11,9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Veškeré naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 9. Zde je patrné, že Živný potok před tím, než do něj přiteče voda z čistírny, obsahuje běžné přirozené (požadované) množství jódu ( $2,1 - 3,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Několik set metrů po smíšení s vodou z čistírny (odběrové místo nebylo možno bohužel zřídit blíže směrem k čističce kvůli nepříznivému terénu v době odběru) byly zaznamenány hodnoty pro Živný potok jakožto přítok Blanice – a i po této vzdálenosti byly hodnoty obsahu jódu zvýšené na  $5,2$  až  $9,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ! Jelikož na tomto úseku nebyl nalezen žádný jiný potenciální zdroj znečištění (jódem), musí se jednat o jód pocházející z odpadní vody z Prachatic; to potvrzují i námi naměřené hodnoty na výpusti ČOV, dosahující hodnot až  $28,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Nutno ovšem dodat, že například v červenci 2010 byly na výpusti naměřeny hodnoty obsahu jódu i daleko nižší, což je zřejmě dáno proměnlivým složením odpadních vod přitékajících do čistírny a tudíž i různou rychlostí odstraňování jódu při čistícím procesu.

Město Prachatic má necelých 12 000 obyvatel, modernizovaná čistírna odpadních vod pracuje dle vlastních analýz dobře a námi naměřená data rozhodně nelze interpretovat jako znečištění životního prostředí jódem v pravém slova smyslu. Naměřené koncentrace jódu v Živném potoce jsou sice vyšší než přirozené požadované hodnoty, avšak dle našeho názoru nikoliv nebezpečné nebo ohrožující.

Tabulka 9 : Obsah jódu ( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) v Živném potoce a na přítoku / odtoku ČOV Prachatice.

<b>Tok \ datum odběru</b>	<b>březen 2010</b>	<b>duben 2010</b>	<b>červenec 2010</b>
ŽIVNÝ P., před ČOV Prachatice	<b>2,6</b>	<b>2,0</b>	<b>3,4</b>
ŽIVNÝ P., pod výpustí ČOV Prachatice	<b>6,8</b>	<b>9,4</b>	<b>5,2</b>
ČOV Prachatice - přítok	<b>35,4</b>	<b>57,9</b>	<b>53,9</b>
ČOV Prachatice - odtok	<b>24,3</b>	<b>28,5</b>	<b>6,1</b>

Podobný průběh byl pozorován i v lokalitě pod obcí Zbytiny. Výsledky z odběru vzorků a jejich následné analýzy jsou v tabulce 10. Opět je zde patrný významný vliv odtoku z ČOV Zbytiny na změnu koncentrace jódu ve Zbytinském potoce ve vzorcích odebraných nad a pod obcí. Z technologických a bezpečnostních důvodů nám nebylo umožněno odebírat současně vodu, která do čistírny přitéká. Jelikož jsou ovšem Zbytiny jen malou obcí, nedají se očekávat hodnoty nijak dramaticky vysoké. Malý počet obyvatel obce a malý průtok přes ČOV jsou zároveň důvody, proč při třech odběrech u odtoku z čistírny nalzáme tak rozdílné hodnoty. Zároveň je možné si povšimnout zvýšených přirozených pozad'ových hodnot Zbytinského potoka v červenci 2010 – stejně jako u Živného potoka v tomtéž období.

Tabulka 10 : Obsah jódu ( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) ve Zbytinském potoce a na výpusti ČOV Zbytiny.

<b>Lokalita</b>	<b>březen 2010</b>	<b>duben 2010</b>	<b>červenec 2010</b>
Zbytiny, nad obcí	<b>1,6</b>	<b>1,5</b>	<b>3,5</b>
ČOV Zbytiny - odtok	<b>4,8</b>	<b>15,9</b>	<b>7,5</b>
Zbytiny, pod obcí	<b>3,1</b>	<b>3,2</b>	<b>6,8</b>

Tabulka 11 : Obsah jódu ( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) na přítoku a odtoku ČOV Břehov.

<b>Lokalita</b>	<b>březen 2010</b>	<b>duben 2010</b>	<b>červenec 2010</b>
ČOV Břehov - přítok	<b>7,8</b>	<b>13,2</b>	<b>22,3</b>
ČOV Břehov - odtok	<b>11,1</b>	<b>13,2</b>	<b>11,6</b>

Poměrně zajímavé hodnoty uvádí tabulka 11 týkající se kořenové ČOV Břehov. Výpusť je dále prodloužena korytem vyústujícím do volné krajiny, proto nelze hodnotit vliv na recipient (potok). Vysoké hodnoty na přítoku by mohly značit nejen přímý antropogenní původ, ale jód by také mohl pocházet z místních chovů skotu a z užívání krmivových doplňků. Je však otázkou, zda je skutečně veškerý odpad z těchto chovů také sveden kanalizací do čistírny. Dalším důvodem či spíše možným vysvětlením takto neobvyklých hodnot může být samotná ČOV, která je kořenového typu. Hodnocení účinnosti tohoto zařízení se vždy týká jen vybraných vodohospodářských a hydrochemických parametrů, mezi které se ovšem jód neřadí. Jak je vidět z hodnot v tabulce 11, tato čistírna jód vůbec odstranit nedokáže, pravděpodobně v důsledku samotného prostředí ČOV, tedy vodních rostlin, kontaktu biomasy s vodou a půdou a vzájemných interakcí – viz například kapitola 2.4 pojednávající o jódu v rostlinách. Velký rozdíl mezi koncentrací jódu v přítoku a odtoku v červenci 2010 lze připsat jednak nízkému průtoku v tomto období, kolísání koncentrace jódu v přítocích a také vlivu počasí (zejména vysokých teplot) – to vše přispívá k samovolnému vytěkání některých sloučenin jódu během procesu čištění odpadní vody v této ČOV.

Velice zajímavá by však byla studie velmi velkých ČOV u velkých měst a městských aglomerací, ať již u nás v ČR, nebo v cizině – jaká je asi koncentrace jódu ve vodách v takových oblastech? Je možno usuzovat na to, že zatížení toků jódem pod velkými sídly (a velkými čistírnami) bude několikanásobně vyšší. Za nanejvýš zajímavé téma považuji také některé studie o jódu obsaženém ve vodách z nemocnic, kde se provádí kontrastní vyšetření s radioizotopy jódu. Odpadní vody z těchto zařízení by totiž mohly obsahovat jód v koncentracích až o dva řády vyšších než běžné odpadní vody (Heinzmann et al., 2008).

## 5.6 OBSAH JÓDU VE SRÁŽKOVÉ VODĚ

Dlouhodobé sledování koncentrace jódu ve srážkách bylo pravidelnými jednoměsíčními odběry prováděno v lokalitě Arnoštov (Šumava), přičemž v zimních měsících nebylo možné srážky jímat s ohledem na nízké teploty. Na druhé lokalitě v Rapotíně (Jeseníky) sbírali srážky naši kolegové, rovněž v měsíční periodicitě. V některých měsících došlo naneštěstí k rozbití srážkoměru, ke znehodnocení či k mizivému objemu vzorků z důvodu absence srážek, proto se v tabulkách tyto měsíce neuvádějí. Rovněž období dubna až června 2010 na lokalitě Rapotín není v tabulce zachyceno, neboť došlo ke změně režimu odběrného místa v důsledku erupce islandské sopky a výsledkům z tohoto období se věnuje následující kapitola disertační práce. V tabulce 13 je červeně zvýrazněna hodnota z období srpna 2010, kdy došlo k prokazatelné kontaminaci vzorku řasami a různými organismy. Tento vzorek byl sice zfiltrován a změřen, avšak z celkových řádných výsledků byl vyloučen.

Průměrné hodnoty obsahu jódu ve srážkách činily pro oblast Rapotín  $1,91 \pm 0,89 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a pro Arnoštov  $1,59 \pm 0,88 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Hodnoty jsou uvedené v tabulkách 12 a 13 a vyjadřují vždy měsíční průměry sestávající ze čtyř odběrů. Obvykle se pohybovaly v rozmezí jednoho až třech mikrogramů jódu na litr srážek, což je v dobré shodě s literaturou (Yuita et al., 2006 ; Neal et al., 2007).

Tabulka 12 : Obsahy jódu ve srážkách z oblasti Rapotín (Jeseníky). Vše v jednotkách  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . \* průměry ze celý měsíc, sestávající ze 4 odběrů

XI - 09	I - 10	II - 10	III - 10		VI - 10	VII - 10	IX - 10	X - 10	XI - 10	XII - 10	I - 11	II - 11	III - 11	IV - 11*	V - 11*	VI - 11*
1,08	0,62	1,03	1,78		1,36	0,71	3,16	1,89	1,98	1,58	2,47	2,79	3,34	3,09	2,46	1,28

Tabulka 13 : Obsahy jódu ve srážkách z oblasti Arnoštov (Šumava). Vše v jednotkách  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Červená hodnota značí kontaminovaný vzorek.

VI - 09	VIII - 09	IX - 09	X - 09	IV - 10	V - 10	VI - 10	VII - 10	VIII - 10	IX - 10	X - 10	III - 11	V - 11	VI - 11	VII - 11	VIII - 11	IX - 11	X - 11
1,24	0,79	1,07	1,82	2,47	3,30	2,00	3,05	<b>3,92</b>	0,85	1,00	3,03	1,56	1,32	1,16	0,59	1,01	0,69

Tabulka 14 : Obsahy jódu ve srážkách na třech zájmových lokalitách. Vše v jednotkách  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

	01.02. - 28.02.	01.03. - 30.03.	01.04. - 16.04.	17.04. - 26.04.	27.04. - 04.05.	05.05. - 06.05.	07.05. - 09.05.	10.05. - 14.05.	15.05. - 16.05.
Veselí n. Luž.				<b>6,44</b>	2,56				
Č. Budějovice				<b>6,68</b>	2,14	2,31	2,51	0,76	1,32
Rapotín	1,03	1,78	2,61	<b>6,19</b>			1,58		

## 5.7 VLIV VULKANICKÉ AKTIVITY NA OBSAH JÓDU VE SRÁŽKÁCH

Výsledky měření jsou znázorněny v tabulce 14. Jak již bylo zmíněno v metodice, rychlý nástup sopečné aktivity a vytvoření naší hypotézy byly spolu s rozmary počasí příčinou toho, že odběry vzorků nebyly zcela kontinuální. Koncentrace jódu v námi odebraných vzorcích srážek před 17. dubnem 2010 se pohybovala mezi 1,03 a 2,61  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , obdobné údaje nalezneme i v literárních pramenech (Yuita et al., 2006; Neal et al., 2007). Oproti tomu ve srážkách získaných během výskytu sopečného prachu islandské sopky Eyjafjallajökul v atmosféře nad územím ČR byly hodnoty statisticky významně vyšší ( $p < 0,001$ ). Jedná se právě o vzorky odebrané v období 17. až 26. dubna 2010 v oblasti jižních Čech. Obsah jódu v těchto srážkách byl 6,68  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  na lokalitě České Budějovice a 6,44  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  na lokalitě Veselí nad Lužnicí. Obě odběrová místa jsou od sebe vzdálena pouze 35 km, proto není překvapivé, že hodnoty byly vyrovnané. Vzorek z oblasti Jeseníků (Rapotín), vzdálené přes 200 km, je směsný a pochází ze srážek odebíraných mezi 17. dubnem a 6. květnem 2010. Nižší hodnotu obsahu jódu (6,19  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) oproti jihočeským lokalitám lze vysvětlit naředěním spadlých srážek s vysokou koncentrací jódu v průběhu konce dubna a srážek s nižší koncentrací jódu začátkem května a samozřejmě i chybou stanovení. Takto vysoká hodnota přesto dokazuje, že se i ve vzdálených lokalitách (v měřítku ČR) v atmosféře vyskytovalo výrazně zvýšené množství jódu, zřejmě vulkanického původu. Zdá se velmi nepravděpodobné, že by na třech různých lokalitách došlo v jednom období zároveň ke třem kontaminacím odebíraných vzorků a že by takto vysoké hodnoty obsahu jódu souvisely s něčím jiným než s tehdy probíhající sopečnou aktivitou. Proto se lze domnívat, že toto je (byť nepřímý) důkaz, že se jód vyskytuje v sopečném magmatu a při erupcích se uvolňuje do atmosféry.

Další důkaz pro podporu hypotézy představuje významné zvýšení obsahu jódu v meších a v lišejnících z oblasti Jeseníků. Oproti předchozím rokům se koncentrace zvýšily až 6x, jak uvádějí kolegové z Rapotína (Trávníček et al., 2011b). Konkrétní postupy při stanovení jódu popisuje vydaná certifikovaná metodika (Fiala et al., 2011).

Jód byl následně spolu s popílkem zřejmě rozptýlen vzdušnými proudy a spadem či vymýváním srážkami se dostal na velkou plochu zemského povrchu, takže již po několika dnech došlo k opětovnému návratu koncentrace jódu ve srážkách na obvyklé hodnoty, jak potvrzují i naše výsledky. Rozhodně tedy nelze tvrdit, že by jedním sopečným výbuchem došlo k přesycení atmosféry i hydrosféry jódem. Ovšem



přihlédneme-li k množství aktivních sopek na celém světě a k množství přesouvané hmoty v rámci vulkanické činnosti, je zřejmé, že i tuto oblast je nutné brát v rámci globálního biogeochemického cyklu jódu v úvahu.

Výsledky z této oblasti výzkumu byly publikovány v odborném časopise (Šeda et al., 2012).

## 5.8 OBSAH JÓDU V LYZIMETRICKÝCH VODÁCH

Voda, která protéká půdou a následně je jímána do speciální nádoby, během poměrně pomalého průtoku půdním profilem reaguje s půdním roztokem (i s kapilární vodou) a také s půdními a koloidními částicemi. Složení půdy a obsah jódu spolu s okolními podmínkami určují, jaké množství jódu přejde do eluátu. Jód v lyzimetrické vodě v lokalitě Arnoštov (Šumava) pochází převážně ze srážek.

Původní hypotézou bylo, že jestliže bude ve zmíněné oblasti vyšší vstup jódu do půdy, projeví se to i na vyšším obsahu jódu v lyzimetrické vodě. To se také potvrdilo, jak ukazuje tabulka 15. Statistickým vyhodnocením ANOVA bylo prokázáno, že na hladině významnosti  $p < 0,05$  je koncentrace jódu v lyzimetrické vodě ze stanoviště PASTVA (označení pro spásanou pastvinu) signifikantně vyšší, než na ostatních dvou stanovištích. Průměr zde činil  $4,38 \pm 1,74 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , zatímco na stanovišti LOUKA byl jen  $2,69 \pm 1,19 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a na stanovišti ÚHOR pouze  $2,25 \pm 1,39 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zvýšená koncentrace jódu pochází pravděpodobně z exkrementů paseného skotu, který je přikrmován doplňky s vysokým obsahem jódu. Takové množství jódu ovšem neumí organismus zvířat využít, přebytek tedy vyloučí do mléka a především do moči (Trávníček et al., 2011a). Touto cestou se sledovaný prvek dostává do půdy, kde ale běžně není vázán stabilně, vyjma některých organických látek, humátů apod. (viz kapitola 2.5 v teoretické části práce), a proto se určité množství také vyluhuje do lyzimetrické vody. Na ostatních stanovištích, kde pasení dobytka neprobíhá, je tento vstup jódu do půdy a do vody vyloučen, což vysvětluje vyšší hodnoty právě na stanovišti PASTVA.

Mezi stanovišti LOUKA a ÚHOR není významný rozdíl, co se týče obsahu jódu. Stanoviště LES slouží v tabulce pouze pro orientační porovnání. Mírné až střední výkyvy připisujeme okolním vlivům, nestálosti srážek i odběrů. Voda se ve sběrných nádobách hromadila vždy až do dalšího odběru s jednoměsíční periodicitou. Žádné kontaminace organickým materiálem nebyly během odběrů zaznamenány.

Tabulka 15: Obsah jódu ( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) v lyzimetrických vodách na stanovištích v Arnoštově.

odběr. měsíc	<b>LOUKA</b>	<b>PASTVA</b>	<b>ÚHOR</b>	<b>LES</b>
<b>červen 2010</b>	2,41	4,78	2,05	
<b>srpen 2010</b>	4,55	6,61	4,72	
<b>září 2010</b>	1,96	1,87	2,55	
<b>listopad 2010</b>	3,85	6,65	3,67	
<b>květen 2011</b>	1,40	4,53	1,21	3,95
<b>červen 2011</b>	2,30	2,26	1,86	2,66
<b>červenec 2011</b>	3,68	4,12	1,57	1,56
<b>září 2011</b>	1,38	4,20	0,37	1,46

## 5.9 OBSAH JÓDU V PŮDĚ A V ROSTLINÁCH

Zmínku v této kapitole si jistě zaslouží i pohled na půdu v lokalitě Arnoštov na Šumavě, neboť právě půda tvoří neoddělitelnou součást prostředí, která je v kontaktu s lyzimetrickou vodou. V létě v roce 2011 byl proveden odběr půdní sondou do hloubky 30 cm ve čtyřech opakováních na každém stanovišti (ta jsou popsána v předchozí kapitole). Následnou analýzu půd prováděla Katedra veterinárních disciplin a kvality produktů Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Stanovení neprobíhalo technikou ICP-MS, ale tzv. Sandell-Kolthoffovou reakcí – bylo postupováno dle certifikované metodiky (Fiala et al., 2010). Průměrný obsah jódu v půdě na stanovišti LOUKA činil  $5,64 \pm 0,34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Na stanovišti PASTVA (spásaná pastvina) bylo jódu přibližně stejně ( $5,50 \pm 0,89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), což bylo překvapující, neboť dle naší hypotézy by měla být zdejší půda na jód bohatší díky pastvě dobytka (viz kapitolu 5.8). Konečně na ploše ÚHOR, která nebyla nijak obhospodařována, byl v souladu s naší hypotézou obsah jódu nejnižší, průměrně  $4,89 \pm 0,37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Zdá se tedy, že obsah jódu v půdě v Arnoštově je poměrně stabilní a výrazně se nemění ani při vyšší zátěži a vnosu jódu z prostředí. To je však v rozporu s údaji z literatury (Ren et al., 2008). Vysvětlení by mohla podat komplexnější a detailnější analýza půdy (zejména podrobné chemické složení a frakcionace). Na složení půdy je totiž závislé to, zda se přijatý jód nasorbuje na půdní částice, zda vytvoří např. komplexy s přítomnými humáty, či zda se nezachytí a odteče do lyzimetrické vody. To, že huminové látky ovlivňují i obsah jódu v půdě, je již známo (Mackowiak et al., 2005). Dalším možným vysvětlením by též například bylo vysycení sorpční kapacity půdy pro jód a těž mobilní forma jódu vstupující ze skotu do půdy na stanovišti PASTVA. Tomu by odpovídaly i výsledky analýz lyzimetrických vod – namísto zadržení v půdě se jód rychle dostal do vodní složky.

## 6. ZÁVĚR

Výsledky této práce lze shrnout do několika závěrů:

- Byla vypracována literární rešerše, která poskytuje ucelený soubor informací ohledně významu a výskytu jódu v prostředí a v organismech, a dále ohledně analytických možností jeho stanovení se zaměřením na ultrastopovou analýzu.
- Byla vypracována metoda stanovení velmi nízkých koncentrací jódu ve vodných vzorcích pomocí ICP-MS. Bylo prokázáno, že vliv typu filtru při přípravě vzorku k analýze není statisticky významný co se týká vnosu nečistot do analytu. Také byl doporučen antimon jako interní standard, a to zejména pro jeho stabilitu, menší náchylnost k tvorbě asociátů souvisejících s falešnou vyšší odezvou na „hmotě“ 129, nebo (např. oproti telluru) pro vyšší citlivost. Konzervaci vzorků s obsahem jódu nelze doporučit. Přidání kyseliny dusičné způsobí nestabilitu signálu a vytěkání části jódu ze vzorku v důsledku oxidace, přídavek vodného roztoku amoniaku nemá statisticky významný vliv. Přefiltrované vzorky je namísto toho vhodné uchovávat v temnu při nižší teplotě (4°C) a co nejdříve je proměřit na ICP-MS.
- Jód je vypouštěn do životního prostředí mimo jiné prostřednictvím odpadních a splaškových vod, například z lidských sídel. Výzkum naznačil, že ČOV odstraňují jód jen částečně, což ovšem při běžných koncentracích postačuje. Zajímavá by byla studie sledování změn koncentrace jódu během čistícího procesu ve velkých čistírnách náležícím k velkým městům a k městským aglomeracím, případně v průmyslových oblastech, kde s jódem a s jeho sloučeninami pracují. Vypouštěná odpadní voda by pak mohla obsahovat nezanedbatelná množství jódu, což by se mohlo projevit jako zvýšení koncentrace jódu v recipientech.

- Byla zmapována koncentrace jódu v tocích na dvou lokalitách – v povodí šumavské části řeky Blanice a na dvou potocích v oblasti Jeseníků. Obvyklé hodnoty koncentrace jódu v povrchových vodách toků se pohybují v řádu několika málo mikrogramů na litr vody. Tato koncentrace se v průběhu toku řeky nijak významně nemění. Vodní tok pravděpodobně reguluje obsah jódu ve vodě přirozeně. Určitým rušivým vlivem v této regulaci mohou být přehrady s kumulací stojaté vody, zemědělská činnost nebo výpusti ČOV a lidských sídel.
- Oproti povrchovým vodám byly srážky na obsah jódu chudší, obvyklé hodnoty jen výjimečně překračovaly 3 mikrogramy na litr vody. Během monitoringu obsahu jódu ve srážkách byla nepřímo prokázána zvýšená koncentrace tohoto prvku bezprostředně po výbuchu islandské sopky Eyjafjallajökull. Při sopečných erupcích se tyto hodnoty mohou i několikanásobně zvýšit, jak se tomu stalo na jaře roku 2010 při přechodu mraku se sopečným prachem a popelem atmosférou nad ČR. Bylo by zajímavé zkoumat a monitorovat hodnoty koncentrace jódu ve srážkách při výbuchu velké sopky ve světě a ve spolupráci s vulkanology popřípadě i vypočítat, kolik jódu se přibližně uvolní a přeneseme se sopečným popelem. Další námět na výzkum by se mohl týkat hlubokomořských sopek na dně oceánů, není totiž zatím zjištěno, zda by jód v těchto vodách nemohl částečně pocházet z podmořských erupcí.
- V krátkém období jednoho roku byla s měsíční periodicitou měřena koncentrace jódu v lyzimetrických vodách na čtyřech pozemcích v lokalitě Arnoštov na Šumavě. Byly zjištěny statisticky významně vyšší hodnoty na jednom ze stanovišť, které bylo využíváno jako pastva pro chovaný dobytek. Jód tedy pravděpodobně pocházel z moči a z výkalů skotu, neboť právě touto cestou skot vylučuje přebytky jódu ze svého těla. Pokud vezmeme v úvahu, že většina chovaného dobytka na světě je přikrmována jódovými doplňky, bylo by zajímavé stanovit koncentrace jódu např. v odpadních vodách z velkých chovů, rozšířených například na středozápadě USA.

## SEZNAM LITERATURY

Andersen S., Guan H. X., Teng W. P., Laurberg P.: Speciation of iodine in high iodine groundwater in china associated with goitre and hypothyroidism. *Biological Trace Element Research* 128, 95-103 (2009a)

Andersen S., Iversen F., Terpling S., Pedersen K. M., Gustenhoff P., Laurberg P.: More hypothyroidism and less hyperthyroidism with sufficient iodine nutrition compared to mild iodine deficiency – a comparative population-based study of older people. *Maturitas* 64, 126-131 (2009b)

Andersson M., Aeberli I.: The swiss iodized salt program provides adequate iodine for school children and pregnant women, but weaning infants not receiving iodine-containing complementary foods as well as their mothers are iodine deficient. *Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism* 95, 5217-5224 (2010)

Anke M., Groppe B., Scholz E.: Iodine in the food chain. In: Anke, M. et al.: Trace elements in man and animals. Tema 8, Media Touristic Verlag, Gersdorf, 1049-1053 (1993)

Backer H., Hollowell J.: Use of iodine for water disinfection: Iodine toxicity and maximum recommended dose. *Environmental Health Perspectives* 108, 679-684 (2000)

Barna K.: Úvod do lékarskej chemie. Bratislava, Osveta, 968s. (1975).

Bassford M. R., Nickless G., Simmonds P. G., Lewis A. C., Pilling M. J., Evans M. J.: The concurrent observation of methyl iodide and dimethyl sulphide in marine air; implications for sources of atmospheric methyl iodide. *Atmospheric Environment* 33, 2373-2383 (1999)

Blasco B., Rios J. J., Cervilla L. M., Sanchez-Rodríguez E., Ruiz J. M., Romero L.: Iodine biofortification and antioxidant capacity of lettuce: potential benefits for cultivation and human health. *Annals of Applied Biology* 152, 289-299 (2008)

Bourre J. M. E., Paquotte P. M.: Contributions (in 2005) of marine and fresh water products (finfish and shellfish, seafood, wild and farmed) to the French dietary intakes of vitamins D and B12, selenium, iodine and docosahexaenoic acid: impact on public health. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 59, 491-501 (2008)

Česko. Ministerstvo zemědělství. Vyhláška č. 331 ze dne 11.12.1997, kterou se provádí §18 písm. a), d), h), i), j) a k) zákona č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů, pro koření, jedlou sůl, dehydratované výrobky a ochucovadla a hořčici. In: *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1997, částka 110. Dostupný také z WWW: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/1997-331>.

ČSN EN 15111. Potraviny – stanovení stopových prvků – stanovení jódu metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (IPC-MS). Praha: Český normalizační institut, 2007.

ČSN EN ISO 5667. Jakost vod – odběr vzorků. Praha: Český normalizační institut, 2007.

ČSN EN ISO 17294. Jakost vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Praha: Český normalizační institut, 2007.

Dai J., Zhu Y., Huang Y., Zhang M., Song J.: Availability of iodide and iodate to spinach (*Spinacia oleracea* L.) in relation to total iodine in soil solution. *Plant and Soil* 289, 301-308 (2006)

Dorman J. W., Steinberg S. M.: Analysis of iodide and iodate in Lake Mead, Nevada using a headspace derivatization gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment* 161, 229-236 (2010)

Ensafi A. A., Dehaghi G. B.: Flow-injection simultaneous determination of iodate and periodate by spectrophotometric and spectrofluorometric detection. *Analytical Sciences* 16, 61-64 (2000)



Fiala K., Genčurová V., Trávníček J., Švehla J., Krhovjáčková J.: Jod v půdě. Certifikovaná metodika, ISBN 9788087592007. Rapotín (2010)

Fiala K., Genčurová V., Mátl M., Krhovjáčková J., Dolinková A., Landová H.: Mechy a lišejníky jako biomonitory jódu v životním prostředí. Certifikovaná metodika, ISBN 9788087592014. Rapotín (2011)

Finke M. D.: Complete nutrient composition of commercially raised invertebrates used as food for insectivores. *Zoo Biology* 21, 269-285 (2002)

Fuge R., Johnson C. C.: The geochemistry of iodine – a review. *Environmental Geochemistry and Health* 8, 31-54 (1986)

Fuge R.: Iodine deficiency: An ancient problem in a modern world. *Ambio* 36, 70-72 (2007)

Gilfedder B. S., Petri M., Biester H.: Iodine speciation and cycling in fresh waters: a case study from a humic rich headwater lake (Mummelsee). *Journal of Limnology* 68, 396-408 (2009)

Grzesiuk W., Kondracka A., Słoń M., Wojda M., Nauman J.: Salt iodination as an effective method of iodine supplementation. *Medical Science Monitor* 8, CR288-91 (2002)

Hampel R., Kairies J., Below H.: Beverage iodine levels in Germany. *European Food Research and Technology* 229, 705-708 (2009)

Hazi G., Diiudea M.: The iodine content of mineral waters. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia* 53, 117-122 (2008)

He M. L., Hollwich W., Rambeck W. A.: Supplementation of algae to the diet of pigs: a new possibility to improve the iodine content in the meat. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition* 86, 97-104 (2002)

Heinzmann B., Schwarz R. J., Schuster P., Pineau C.: Decentralized collection of iodinated x-ray contrast media in hospitals-results of the feasibility study and the practice test phase. *Water Science and Technology* 57, 209-215 (2008)

Chai J. Y., Muramatsu Y.: Determination of bromine and iodine in twenty-three geochemical reference materials by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 31, 143-150 (2007)

Chance R., Baker A. R., Kupper F. C., Hughes C., Kloareg B., Malin G.: Release and transformations of inorganic iodine by marine macroalgae. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 82, 406-414 (2009)

Charlton K. E., Yeatman H., Brock E., Lucas C., Gemming L.: Improvement in iodine status of pregnant Australian women 3 years after introduction of a mandatory iodine fortification programme. *Preventive Medicine* 57, 26-30. (2013)

Itoh N., Tsujita M., Ando T., Hisatomi G., Higashi T.: Formation and emission of monohalomethanes from marine algae. *Phytochemistry* 45, 67-73 (1997)

Jones S. D., Truesdale V. W.: Dissolved iodine species in a British fresh-water system. *Limnology and Oceanography* 29, 1016-1024 (1984)

Kupper F. C., Carpenter L. J., McFiggans G. B., Palmer C. J., Waite T. J., Boneberg E. M., Woitsch S., Weiller M., Abela R., Grolimund D., Potin P., Butler A., Luther G. W., Kroneck P. M. H., Meyer-Klaucke W., Feiters M. C.: Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105, 6954-6958 (2008)

Laverock M. J., Stephenson M.: Toxicity of iodine, iodide and iodate to daphnia-magna and rainbow-trout. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 29, 344-350 (1995)

Leblanc C., Colin C., Cosse A., Delage L., La Barre S., Morin P., Fievet B., Voiseux C., Ambroise Y., Verhaeghe E., Amouroux D., Donard O., Tessier E., Potin P.: Iodine

transfers in the coastal marine environment: the key role of brown algae and of their vanadium-dependent haloperoxidases. *Biochimie* 88, 1773-1785 (2006)

Lett P., Švehla, J., Chrastný, V.: Povrchové vody Novohradských hor. In: Kubeš J. (ed.): *Krajina Novohradských hor – fyzicko-geografické složky krajiny*. České Budějovice, Jihočeská univerzita, 94-122. (2004)

Leybros J., Gilardi T., Saturnin A., Mansilla C., Carles P.: Plant sizing and evaluation of hydrogen production costs from advanced processes coupled to a nuclear heat source. Part I: Sulphur-iodine cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 1008-1018 (2010)

Lu Z. L., Tomaru H., Fehn U.: Iodine ages of pore waters at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Implications for sources of methane in gas hydrates. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 654-665 (2008)

Mackowiak C. L., Grossl P. R.: Iodate and iodide effects on iodine uptake and partitioning in rice (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture. *Plant and Soil* 212, 135-143 (1999)

Mackowiak C. L., Grossl P. R., Cook K. L.: Iodine toxicity in a plant-solution system with and without humic acid. *Plant and Soil* 269, 141-150 (2005)

Maro D., Rommens C.: The transfer of artificial radioelements contained in seaweed to food transformation products (alginates and carrageenans). *Radioprotection–Colloques* 37, 1323-1328 (2002)

Michel A., Villemant B.: Determination of halogens (F, Cl, Br, I), sulfur and water in seventeen geological reference materials. *Geostandards Newsletter – the Journal of Geostandards and Geoanalysis* 27, 163-171 (2003)

Montaser, A. (Ed.): *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York, WILEY-VCH, 964s. (1998)

Moore, R. M., Zafiriou O. C.: Photochemical production of methyl-iodide in seawater. 1<sup>st</sup> Scientific Conference of the International-Global-Atmospheric-Chemistry (IGAC)-Project. Eilat, Israel, American Geophysical Union (1993).

Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., Ohmomo Y.: Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 74, 221-232 (2004)

Nazari K., Ghannadi-Maragheh M., Shamsai M., Khalafi H.: A new method for separation of <sup>131</sup>I, produced by irradiation of natural uranium. *Applied Radiation and Isotopes* 55, 605-608 (2001)

Neal C., Neal M., Wickham H., Hill L., Harman S.: Dissolved iodine in rainfall, cloud, stream and groundwater in the Plynhmon area of mid-Wales. *Hydrology and Earth System Sciences* 11, 283-293 (2007)

Oliver M. A.: Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science* 48, 573-592 (1997)

Orr J. B., Godden W., Dundas J. M.: Iodine in drinking waters. *Epidemiology and Infection* 27, 197-199 (1928)

Osterc A., Jacimovic R., Stibilj V.: Development of a method for I-129 determination using radiochemical neutron activation analysis. *Acta Chimica Slovenica* 54, 273-283 (2007)

Pitter P.: *Hydrochemie*. Praha, VŠCHT, 592s. (2009)

Ren Q., Fan J., Zhang Z. Z., Zheng X. Y., DeLong G. R.: An environmental approach to correcting iodine deficiency: Supplementing iodine in soil by iodination of irrigation water in remote areas. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 22, 1-8 (2008)

- Salau B. A., Ajani E. O., Odufuwa K. T., Adegbesan B. O., Soladoye M. O.: Effect of processing on iodine content of some selected plants food. *African Journal of Biotechnology* 9, 1200-1204 (2010)
- Salawu S. O., Adu O. C., Akindahunsi A. A.: Nutritive value of fresh and brackish water catfish as a function of size and processing methods. *European Food Research and Technology* 220, 531-534 (2005)
- Sandell E. B., Kolthoff I. M.: Micro determination of iodine by a catalytic method. *Microchimica Acta* 1, 9-25 (1937)
- Sheppard M. I., Hawkins J. L.: Iodine and microbial interactions in an organic soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 29, 91-109 (1995)
- Sherrill J., Whitaker B. R., Wong G. T. F.: Effects of ozonation on the speciation of dissolved iodine in artificial seawater. *Journal of Zoo and Wildlife Medicine* 35, 347-355 (2004)
- Simon R., Tietge J. E., Michalke B., Degitz S., Schramm K. W.: Iodine species and the endocrine system: thyroid hormone levels in adult *Danio rerio* and developing *Xenopus laevis*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372, 481-485 (2002)
- Sioen I., De Henauw S., Van Camp J., Volatier J. L., Leblanc J. C.: Comparison of the nutritional-toxicological conflict related to seafood consumption in different regions worldwide. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 55, 219-228 (2009)
- Steinberg S. M., Buck B., Morton J., Dorman J.: The speciation of iodine in the salt impacted Black Butte soil series along the Virgin river, Nevada, USA. *Applied Geochemistry* 23, 3589-3596 (2008)
- Stewart A. G., Carter J., Parker A., Alloway B. J.: The illusion of environmental iodine deficiency. *Environmental Geochemistry and Health* 25, 165-170 (2003)

Šeda M., Švehla J., Trávníček J., Kroupová V., Fiala K., Svozilová M.: Optimalizace stanovení stopových koncentrací jódu v povrchových vodách metodou ICP-MS. *Chemické Listy* 105, 538-541 (2011a)

Šeda M., Švehla J., Trávníček J., Fiala K., Krhovjáčková J., Svozilová M.: Stanovení stopových koncentrací jódu metodou hmotnostní spektrometrie (ICP-MS). Certifikovaná metodika, ISBN 9788073943295. České Budějovice (2011b).

Šeda M., Švehla J., Trávníček J., Kroupová V., Konečný R., Fiala K., Svozilová M., Krhovjáčková J.: The effect of volcanic activity of the Eyjafjallajökull volcano on iodine concentration in precipitation in the Czech Republic. *Chemie der Erde - Geochemistry* 72, 279-281 (2012)

Tagami K., Uchida S.: Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers. *Chemosphere* 65, 2358-2365 (2006)

Tomiyasu T., Sakamoto H., Yonehara N.: Differential determination of iodate and iodide by a kinetic-catalytic method. *Analytical Sciences* 10, 293-297 (1994)

Trávníček J., Kroupová V., Hanuš O., Fiala K., Zelený J., Konečný R., Staňková M.: Nutnost kontinuálního sledování suplementace dojených krav jódem. *Veterinářství* 61, 273-276 (2011a)

Trávníček J. a kolektiv řešitelů. Závěrečná zpráva projektu NAZV QH92040 řešeného v období 2009-2011. Jihočeská univerzita, České Budějovice (2011b)

Truesdale V. W., Jones S. D.: The variation of iodate and total iodine in some UK rainwaters during 1980-1981. *Journal of Hydrology* 179, 67-86 (1996)

Tsunogai S., Henmi T.: Iodine in the surface water of the ocean. *Journal of the Oceanographical Society of Japan* 27, 67-72 (1971)

Underwood E. J.: Trace elements in human and animal nutrition. New York, Academic press, 545s. (1977)

Verhaeghe E. F., Fraysse A., Guerquin-Kern J. L., Wu T. D., Deves G., Mioskowski C., Leblanc C., Ortega R., Ambroise Y., Potin P.: Microchemical imaging of iodine distribution in the brown alga *Laminaria digitata* suggests a new mechanism for its accumulation. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 13, 257-269 (2008)

Vymazal J.: Kořenové čistírny odpadních vod: 20 let zkušeností v České republice. *Vodní hospodářství* 59, 113-119 (2009)

Wolff J.: Iodide goiter and the pharmacologic effects of excess iodide. *The American Journal of Medicine* 47, 101-124 (1969)

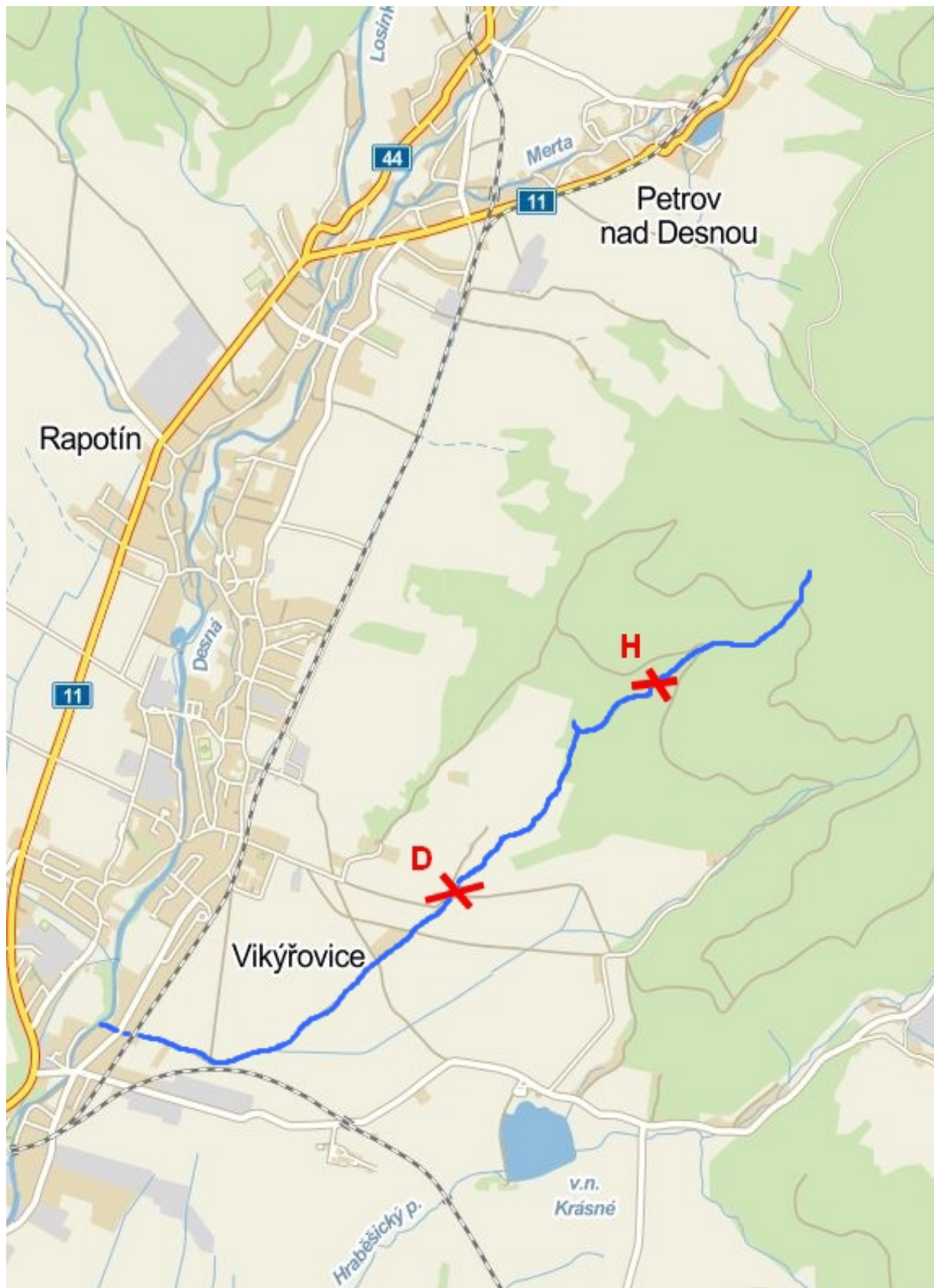
Yuita K., Kihou N., Ichihashi H., Yabusaki S., Fujiwara H., Kurishima K., Noda T.: Behavior of iodine in a forest plot, an upland field and a paddy field in the upland area of Tsukuba, Japan: Seasonal variations in iodine concentration in precipitation and soil water and estimation of the annual iodine accumulative amount in soil horizons. *Soil Science and Plant Nutrition* 52, 122-132 (2006)

Zhu Y. G., Huang Y. Z., Hu Y., Liu Y. X.: Iodine uptake by spinach (*Spinacia oleracea* L.) plants grown in solution culture: effects of iodine species and solution concentrations. *Environment International* 29, 33-37 (2003)

# PŘÍLOHY



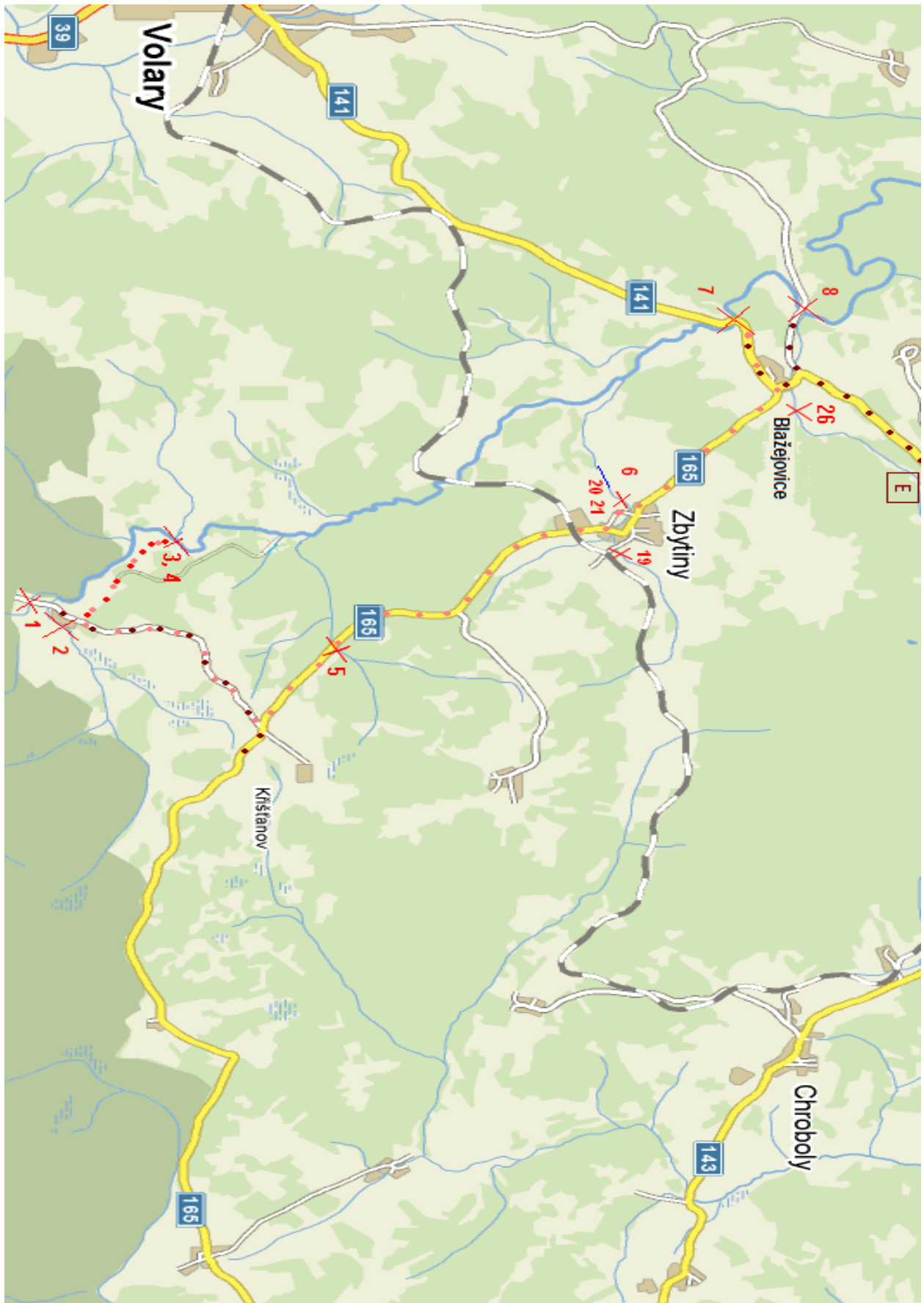
Příloha I: Odběrová místa na Annovském potoce u Rapotína, oblast Jeseníky.



Příloha II: Odběrová místa na Salašnickém potoce u Rapotína, oblast Jeseníky.



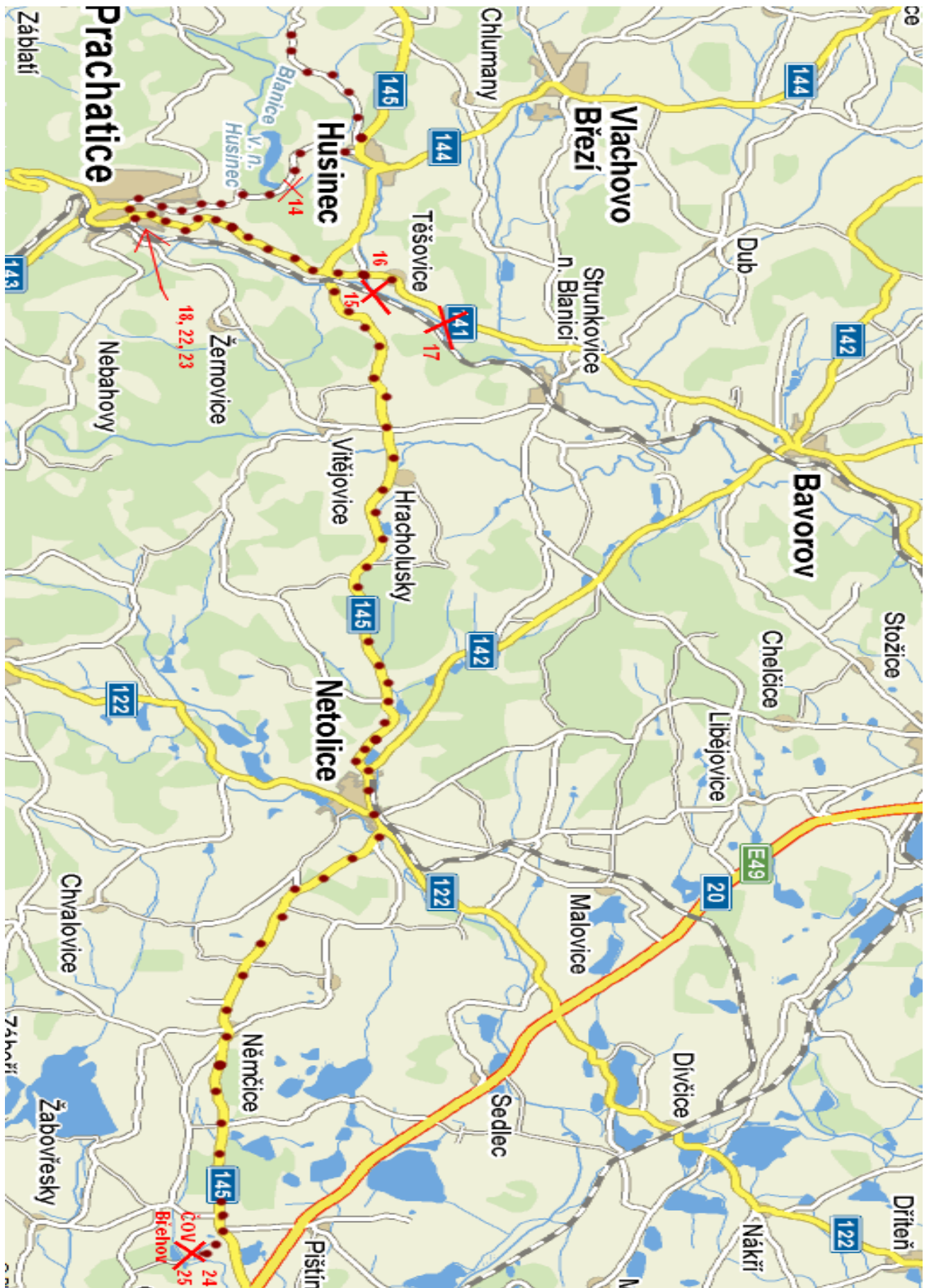
Příloha IIIa: Sledovaný úsek řeky Blanice (jižních Čechy) s vyznačením odběrových míst.



Příloha IIIb: Sledovaný úsek řeky Blanice (jižních Čechy) s vyznačením odběrových míst.



Příloha IIIc: Sledovaný úsek řeky Blanice (jižních Čechy) s vyznačením odběrových míst.



Příloha IVa: Instalace vlastních lyzimetrů na pozemku v Arnoštově (Šumava) – táč se šterkem pro hrubou filtraci vody.



Příloha IVb: Instalace vlastních lyzimetrů na pozemku v Arnošově (Šumava) –  
zabudování do půdního profilu.



Příloha V: Erupce sopky Eyjafjallajökull na Islandu ze dne 17. 04. 2010. Se svolením autora Jona Gustafssona, [www.jongustafsson.com](http://www.jongustafsson.com).





## Příloha VI: PUBLIKAČNÍ ČINNOST AUTORA

**Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V., Konečný, R., Fiala, K., Svozilová, M., Krhovjaková, J.** (2012). The effect of volcanic activity of the Eyjafjallajökull volcano on iodine concentration in precipitation in the Czech Republic. *Chemie der Erde - Geochemistry* 72, 279-281.

**Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V., Fiala, K., Svozilová, M.** (2011). Optimalizace stanovení stopových koncentrací jodu v povrchových vodách metodou ICP-MS. *Chemické Listy* 105, 538-541. Praha. ISSN 0009-2770.

**Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Fiala, K., Krhovjaková, J., Svozilová, M.** (2011). Stanovení stopových koncentrací jodu metodou hmotnostní spektrometrie (ICP-MS). Certifikovaná metodika, ISBN 978-80-7394-329-5. České Budějovice.

**Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V.** (2010). Výskyt jodu ve vodě horního toku řeky Blanice. In *Sborník z konference Pitná voda 2010 v Táboře*. K vydání připravili editoři Petr Dolejš a Nataša Kalousková. České Budějovice: W+ET Team, 2010. s. 317 - 322. ISBN 978-80-254-6854-8

**Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V.** (2010). Nové poznatky o koloběhu a stanovení jódu ve vodě. In *Sborník z konference Animal Physiology 2010 ve Valticích*. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Zemědělská fakulta, 2010. s. 409 - 414. ISBN 978-80-7375-403-7

Švehla, J., **Šeda, M.** Trávníček, J., Kroupová, V. (2010).. Stanovení velmi nízkých koncentrací jodu v povrchových vodách technikou ICP-MS. In *Sborník z konference Mikroelementy 2010 ve Valticích*. Český Těšín: 2 THETA, 2010. s. 46 - 51. ISBN 978-80-86380-55-1

Kroupová, V., Trávníček, J., Švehla, J., Konečný, R., **Šeda, M.**, Dušová, H. (2010). Význam kontinuálního sledování jódu v životním prostředí. In *Sborník z konference Mikroelementy 2010 ve Valticích*. Český Těšín: 2 THETA, 2010. s. 42 - 45. ISBN 978-80-86380-55-1

### **Přednášky na konferencích spolu s prezentovanými postery v českém jazyce:**

Stanovení velmi nízkých koncentrací jodu v povrchových vodách technikou ICP-MS. *Konference Pitná voda 2010 v Táboře*. 17.05.2010 – 20.05.2010.

Stanovení velmi nízkých koncentrací jodu v povrchových vodách technikou ICP-MS. *Konference Mikroelementy 2012 ve Valticích*. 14.05.2012 – 16.05.2012