



Česká zemědělská univerzita v Praze
**Fakulta životního
prostředí**

KATEDRA VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ A
ENVIRONMENTÁLNÍHO MODELOVÁNÍ

**Porovnání chemismu deponovaných prachových částic
v oblasti rychlostní komunikace I/13 na Chomutovsku**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí bakalářské práce: doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Diplomant: Bc. Gabriela Gärberová

2018

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Gabriela Gärberová

Regionální environmentální správa

Název práce

Porovnání chemismu deponovaných prachových částic v oblasti rychlostní komunikace 1/13 na Chomutovsku

Název anglicky

Comparison of chemistry of deposited dust particles in the area of expressway 1/13 in Chomutov area

Cíle práce

Literární rešerše na téma vliv automobilové dopravy na životní prostředí. Porovnání extrahovaných látek z odebraných rostlinných vzorků mezi jednotlivými lokalitami. Vyhodnocení a grafické znázornění pomocí vhodných statistických metod.

Metodika

Sběr půdních a rostlinných vzorků a následné extrahování vybraných látek podél sledovaných lokalit. Laboratorní analýza získaných partikulárních částic. Grafické znázornění dat a výsledných koncentrací vybraných těžkých kovů pomocí vhodných statistických metod.

Doporučený rozsah práce

50 stran textu

Klíčová slova

partikulární částice, znečištění, zatížení, výfukové zplodiny, kyselina dusičná

Doporučené zdroje informací

BRANIŠ M., HUNOVÁ I., 2009: Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší. Nakladatelství Karolinum, Praha

DUFEK J., HUZLÍK J., ADAMEC V., 2006: Metodika stanovení emisí látek znečišťujících ovzduší z dopravy. CVD, Brno

MOLDAN B., 2009: Podmaněná planeta. Nakladatelství Karolinum, Praha

Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Elektronicky schváleno dne 23. 11. 2018

doc. Ing. Martin Hanel, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 28. 11. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 01. 04. 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením doc. Mgr. Marka Vacha, Ph.D. A uvedla jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala.

Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Jirkově dne 7. 4. 2019

.....

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu práce doc. Mgr. Marku Vachovi, Ph.D. za pomoc, cenné rady a připomínky, kterými přispěl ke zdárnému dokončení mé diplomové práce, dále panu Tomášovi Zdražilovi za odbornou konzultaci a umožnění přístupu do programu STATISTICA CZ 12.

V Jirkově dne 7. 4. 2019

.....

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá vlivem automobilové dopravy na životní prostředí na Chomutovsku, konkrétně podél rychlostní komunikace I/13 ve vztahu k depozici těžkých kovů. Jedná se o sběr vzorků expanzní třtiny křovištní *Calamagrostis epigejos* s velkou hojností výskytu na dvou úsecích komunikace. Vzájemné porovnání mezi lokalitami je vyjádřeno pomocí jednotlivých koncentrací vybraných těžkých kovů obsažených v partikulární hmotě podél vybraných lokalit. V rámci tohoto jsou provedeny odběry rostlinných vzorků, ze kterých jsou extrahovány vybrané látky, kde tyto jsou následně analyzovány v laboratoři pomocí AAS (atomová absorpční spektrometrie). Práce je zaměřena na 6 prvků: Zn, Cu, Ni, Pb, Cr a Cd, jejichž koncentrace ve vzorcích slouží jako ukazatel míry znečištění v zájmových lokalitách. Grafického znázornění výsledných koncentrací a zodpovězení základních otázek je docíleno pomocí vhodných statistických metod.

Klíčová slova: partikulární hmota, znečištění, zatížení, výfukové zplodiny, kyselina dusičná

Comparison of chemistry of deposited dust particles in the area of expressway I/13 in Chomutov area

ABSTRAKT

The thesis deals with the impact of car traffic on the environment in Chomutov, specifically along the highway I/13 in relation to heavy metal deposition. It is a collection of Calamagrostis epigejos expansion cane samples with a high abundance, on two sections of the road. The comparison between sites is expressed by individual concentrations of selected heavy metals contained in particulate matter along selected sites. Within this framework, samples of plant samples are taken from which the selected substances are extracted, where they are subsequently analyzed in the laboratory using AAS (atomic absorption spectrometry). The work is focused on 6 elements: Zn, Cu, Ni, Pb, Cr and Cd, whose concentrations in the samples serve as an indicator of pollution in the localities. Graphical representation of the resulting concentrations and the answering of the basic questions is achieved by using appropriate statistical methods.

Keywords: particulate matter, pollution, load, exhaust fumes, nitric acid

Seznam použitých zkratk

ŽP – životní prostředí

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav

REZZO – registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší

TZL – tuhé znečišťující látky

PAH – polycyklické aromatické uhlovodíky

PM₁₀ – prachové částice menší než 10 μm

PM_{2,5} – prachové částice menší než 2,5 μm

AAS – atomová absorpční spektrometrie

FAAS – plamenová atomová absorpční spektrometrie

Zn – zinek

Cu – měď

Ni – nikl

Pb – olovo

Cr – chrom

Cd – kadmium

ISKO – Informační systém kvality ovzduší

REZZO – Registr emisí a zdrojů znečišťujících ovzduší

ISSaR – Informační systém statistiky a reportingu

IARC – Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny

REACH – chemická politika EU

1.	ÚVOD.....	12
2.	CÍLE PRÁCE.....	13
3.	METODIKA	13
4.	TEORETICKÁ ČÁST	13
4.1	Znečištění ovzduší v ČR.....	13
4.2	Emise skleníkových plynů.....	14
4.3	Zdroje znečišťování ovzduší	14
4.4	Registr emisí a zdrojů znečišťujících ovzduší (REZZO)	15
4.5	Atmosférický aerosol	15
4.6	Suspendované částice	16
4.6.1	Základní charakteristika	16
4.6.2	Analýza a měření polétavého prachu	18
4.7	Atmosférická depozice	18
4.7.1	Suchá depozice	19
4.7.2	Mokrá depozice	20
4.7.2.1	Vertikální srážky.....	21
4.7.2.2	Horizontální srážky.....	21
4.7.2.3	Atmosférická depozice v ČR.....	21
4.8	Těžké kovy	23
4.8.1	Definice a biologické funkce těžkých kovů	23
4.8.2	Přírozené a antropogenní zdroje těžkých kovů	24
4.8.3	Těžké kovy v dopravě	25
4.9	Posuzované kovy	26
4.9.1	Chrom.....	26
4.9.2	Olovo.....	26
4.9.3	Kadmium.....	28
4.9.4	Zinek	29

4.9.5	Nikl.....	29
4.9.6	Měď.....	30
5.	PRAKTICKÁ ČÁST	31
5.1	Výběr lokalit.....	31
5.2	Rostlinný odběrový materiál	33
5.3	Laboratorní analýza	33
5.3.1	Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	33
5.3.1.1	Zdroj primárního záření	35
5.3.1.2	Atomizátor	37
5.3.2	AAS s elektrotermickou atomizací (Electrothermal atomization AAS, ETA-AAS).....	37
5.3.3	AAS s atomizací v plameni (Flame Atomization AAS, FA AAS).....	38
5.3.4	Příprava vzorků	39
5.3.5	Laboratorní analýza vzorku.....	41
6.	VÝSLEDKY	42
6.1	Stanovení vlhkosti rostlinného materiálu	42
6.2	Přepočet na mg.kg ⁻¹	42
6.3	Statistická analýza rostlinných vzorků	44
7.	DISKUZE	52
8.	ZÁVĚR	54
9.	PŘEHLED LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ	55
9.1	Přehled literatury	55
9.2	Internetové zdroje.....	58
9.3	Legislativa	59
9.4	Seznam obrázků	59
9.5	Seznam tabulek.....	61
10.	PŘÍLOHA Č. 1	62

1. ÚVOD

K základním cílům ochrany životního prostředí patří ochrana kvality ovzduší. Česká republika patří i přes obrovské zlepšení oproti devadesátým létům k nejvíce znečištěným oblastem v Evropě. Jedním z problémů v oblasti kvality ovzduší je znečištění těžkými kovy. Při této kontaminaci se kovy dostávají do prostředí různými cestami. Kovy jsou biologicky neodbouratelné, pohybují se ve všech složkách životního prostředí a hromadí se v organismech, ve kterých mohou mít negativní účinky. Tyto škodlivé účinky se projevují i ve stopových koncentracích. K jejich detekci a měření se používají citlivé analytické metody, jako je například atomová absorpční spektrometrie (AAS). Těžké kovy, jakožto perzistentní toxické polutanty představují riziko nejen pro lidské zdraví, ale také pro celé ekosystémy, kde jejich nebezpečnost spočívá v toxicitě již při malých koncentracích a také v jejich nerozložitelnosti do netoxické podoby. (Braniš et Hůnová, 2016)

Jako nejvíce problematické se jeví emise z obtížně regulovatelných zdrojů znečištění, zahrnujících lokální topeniště a mobilní zdroje. Ačkoliv jsou emise v moderním světě stále více hlídané, jsou koncentrace látek znečišťujících ovzduší vysoké. Každý podnik či závod si musí emise zákonně hlídat. Nejvíce diskutovaným problémem dnešní doby jsou emise výfukových plynů, zejména oxidy dusíku a CO₂.

Tato diplomová práce je zaměřena na kovy jako antropogenní polutanty z průmyslu a dopravy. Míra toxicity a určení jejich koncentrace závisí na vnějších faktorech, kterými rozumíme intenzitu dopravy, povětrnostní podmínky apod. V tomto případě tedy hodnotíme vliv automobilové dopravy jako krátkodobou depozici těžkých kovů zachycených na povrchu rostlin, konkrétně třtiny křovištní (*Calamagrostis epigejos*), jež je rozšířenou expanzní travinou rostoucí podél komunikací.

2. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je:

- ✓ ve vybraných lokalitách podél rychlostní komunikace I/13 na Chomutovsku provést metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS) analýzu chemického složení sprašného spadu a identifikovat v ní rizikové kovy
- ✓ porovnat výsledky mezi oběma lokalitami a zároveň s údaji poskytnutými jinými institucemi
- ✓ výsledky pomocí vhodných statistických metod vyhodnotit a graficky znázornit

3. METODIKA

Diplomová práce se skládá ze dvou částí. V teoretické části budou informace čerpány z odborných zdrojů. Budou zde shrnuty poznatky z problematiky těžkých kovů a atmosférické depozice. V navazující praktické části je popsán výzkum obsahu těžkých kovů ve vybraných lokalitách.

4. TEORETICKÁ ČÁST

4.1 Znečištění ovzduší v ČR

Mezi nejdůležitější složky životního prostředí patří ovzduší. Ačkoliv není vidět, a proto jej moc nevnímáme, ovlivňuje lidské zdraví a ostatní složky životního

prostředí. Česká republika byla, co se kvality ovzduší týče, řazena mezi nejhorší státy v Evropě, a to do roku 1989. Po roce 1989 došlo převážně díky novým zákonům a normám, jež stanovily pravidla pro odsíření a také definovaly všechny velké zdroje znečištění, k postupnému snižování emisí. (Cenia, 2005)

4.2 Emise skleníkových plynů

Ve zprávě o ukazateli životního prostředí 2018 se uvádí, že emise skleníkových plynů z dopravy během sedmého akčního programu pro životní prostředí vzrostly, a to meziročně až o 2 %. (Cenia, 2018) Přestože snaha o snižování emisí pokračuje, není kvalita ovzduší v České republice dostačující. K překračování imisních limitů dochází převážně u suspendovaných částic frakce PM₁₀ a PM_{2,5}, benzo(a)pyrenu a přízemního ozonu. (Cenia, 2018)

4.3 Zdroje znečišťování ovzduší

Všechny složky životního prostředí ovlivňuje lidská činnost. Cizorodé látky unikající do ovzduší ovlivňují jeho kvalitu jako pozůstatek lidské činnosti. Zákon o ochraně ovzduší č.201/2012 Sb. opouští od kategorizace stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší, která byla v zákoně č. 86/2002 Sb. dělena na zdroje zvlášť velké, velké a střední. Nová kategorizace příklánějící se k evropskému standardu, vyjádřenému v ČR zákony č 100/2001 Sb. a 76/2002 Sb., dělí stacionární zdroje podle typu činnosti a podle velikosti zdroje na zdroje vyjmenované a nevyjmenované. (Moldan, 2009)

Zdroje znečištění dělíme na dvě základní kategorie (Hemerka et Vybíral, 2010):

- ✓ *mobilitní zdroje znečišťování ovzduší.* Jedná se o pohyblivé zdroje se spalovacím motorem (stavební stroje, letadla, plavidla, dopravní stroje).
- ✓ *stacionární zdroje znečišťování ovzduší.* Zdroje, jež mohou nebo znečišťují ovzduší (odpady, šachty, lomy, skládky paliv).

V závislosti na tvaru či velikosti dělíme též na liniové, plošné, bodové, kde doprava dálnic a silnic tvoří liniové mobilní zdroje. (Skácel et Tekáč, 2002)

4.4 Registr emisí a zdrojů znečišťujících ovzduší (REZZO)

Od roku 1974 je v České republice postupně vyvíjena evidence zdrojů znečišťování (REZZO) - Registr emisí a zdrojů znečišťujících ovzduší. V současné době spadá REZZO pod Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ) jako součást Informačního systému kvality ovzduší (ISKO).

Kategorie REZZO 1-3 tvoří stacionární zdroje znečišťování ovzduší. REZZO 4 tvoří mobilní zdroje mezi které patří i silniční a dálniční doprava. (Hemerka et Vybíral, 2010)

4.5 Atmosférický aerosol

Je definován jako soustava kapalného skupenství nebo pevných částic, které jsou rozptýlené v plynném prostředí. Jedná se tedy o všechny kapalně a pevně částičky v zemském ovzduší. (Braniš et Hůnová, 2016) Dle Kedera (2013) se jedná o suspendované částice představující různorodou směs anorganických a organických částic kapalného a pevného skupenství o velikosti v rozsahu od 1nm - 100 μ m.

Dle vzniku jej můžeme rozdělit na primární aerosol, emitovaný ze zemského povrchu a sekundární, vytvářející se přímo v atmosféře následkem chemických reakcí. (Bradl, 2005) Oproti tomu Hůnová (2016) rozděluje atmosférický aerosol dle původu vzniku. A to na přirozený – vulkanický prach, půdní a prachové částice, bakterie a další. A na antropogenní vznikající z přímých i nepřímých lidských aktivit jako jsou doprava, důlní činnost, průmyslová činnost, zemědělství, vytápění apod.

Složení atmosférického aerosolu tvoří nitráty, sulfáty, materiál zemské kůry, organický materiál, amonné ionty, voda a mořská sůl. Mnohem komplikovanější složení má městský aerosol. Jež je dáno tím, že k jeho vzniku přispívá celá řada různých zdrojů, oproti například pozadřovému aerosolu. Tabulka č.1 znázorňuje

typické koncentrační rozsahy ve 24hodinových intervalech vybraných prvků jemného (0,1 - 1 μ m) a hrubého (> 1 μ m) aerosolu na pozadových, vesnických a městských stanicích, z nichž vyplývá důležitost vlivu lokálních zdrojů. (Braníš et Hůnová, 2016)

Tab.1 typické koncentrační rozsahy vybraných prvků (Braníš et Hůnová, 2009)

ng.m ⁻³				
Koncentrace				
Prvek	Hrubý (H), jemný (J)	Pozadový aerosol	Vesnický aerosol	Městský aerosol
Cd	J	0,01-1	0,-1000	0,2-7000
Cr	H+J	0,01-10	1-50	2-150
Pb	J	0,01-65	2-1700	30-90000
Ni	H+J	0,01-60	1-80	1-300
Cu	H+J	0,01-15	3-300	3-5000
Zn	J	0,03-450	10-400	15-8000

4.6 Suspendované částice

4.6.1 Základní charakteristika

Prachové částice, někdy také nazývané jako pevný aerosol, jsou drobné ve vzduchu rozptýlené částice pevného skupenství, jejichž velikost je natolik malá, že mohou být unášeny vzduchem. (Šuta, 2010) Jsou velmi lehké a jejich usazení na povrchu trvá velmi dlouhou dobu. Obsah prachu v ovzduší se vyjadřuje dle velikosti částic hodnotami PM₁₀ a PM_{2,5}. (Šuta, 2010)

Vznikají výhradně u vznětových motorů. Obsahují malé množství sulfátu, dusíku a vody a primární a organický uhlík. (Hromádko, 2011) Dle vzniku je můžeme rozdělit na *primární*, jež jsou emitovány do atmosféry přímo z antropogenních či přírodních zdrojů a *sekundární*, jež vznikají v atmosféře z plynných prekurzorů antropogenních zdrojů. (Hromádko, 2011)

V závislosti na jejich chemickém složení, velikosti a tvaru posuzujeme dopad na lidské zdraví, a to již při nízkých koncentracích. Krátkodobá expozice způsobuje dušnost, podráždění očí, průdušek, jícnu. Oproti tomu chronická expozice může způsobit záněty, popřípadě rakovinotvorné změny v plicích. (Hromádko, 2011)

Jemné částice frakce PM_{2,5} mají nejzávažnější zdravotní dopady, při vdechnutí se dostávají do spodní části dýchací soustavy. (ČHMÚ, 2015)

Vznikají vířením prachu a jako důsledek mechanického obrušování při stavební a průmyslové činnosti, v lomech, jako prach z vozovek či při obhospodařování půdy. (Šuta, 2010)

Přirozený poléťavý prach vzniká např. sopečnou činností, lesními požáry jako mořská sůl či pyl. V současnosti však častěji antropogenní činností, nejvíce u vysokoteplotních spalovacích procesů. (Schallerová, 2007)

Tab.2 Imisní limity vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a maximální počet jejich překročení

(Příloha č. 1 k zákonu č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší v platném znění), vlastní zpracování

Znečišťující látka	Doba průměrování	Imisní limit	Max. počet překročení
Částice PM ₁₀	24 hodin	50 µg.m ⁻³	35
ČásticePM ₁₀	1 kalendářní rok	40 µg.m ⁻³	0
Částice PM _{2,5}	1 kalendářní rok	25 µg.m ⁻³	0

4.6.2 Analýza a měření polétavého prachu

Polétavý prach se v České republice pravidelně monitoruje. (Fiala et al. 2003) Limit $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ může být ročně 35krát překročen. Průměrná roční koncentrace je vyjádřena limitem $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Škodlivé účinky polétavého prachu se mohou projevit i při menších koncentracích, proto světová zdravotní organizace (WHO) doporučuje limit nižší než $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. (Schallerová, 2007)

Přítomnost vysokého množství prachových částic lze zjišťovat čerpáním vzduchu přes filtr s vhodnou velikostí pórů. Takto zachycená koncentrace se stanovuje gravimetricky. Rizika negativních účinků se vyhodnocují a stanovují dle kvantitativního a kvalitativního složení prachu. (Eichler, 2002)

Analýza stanovuje:

- ✓ morfologické znaky (tvar a velikost částic)
- ✓ složení fází (akcesorické, minoritní a majoritní)
- ✓ amorfni látky
- ✓ chemické složení (stopové, hlavní a vedlejší složky)

Průmyslový prach vyžaduje komplikovanou analýzu, a to díky pestrému obsahu částic, které se dělí do podskupin s téměř shodnými znaky. (Eichler, 2002)

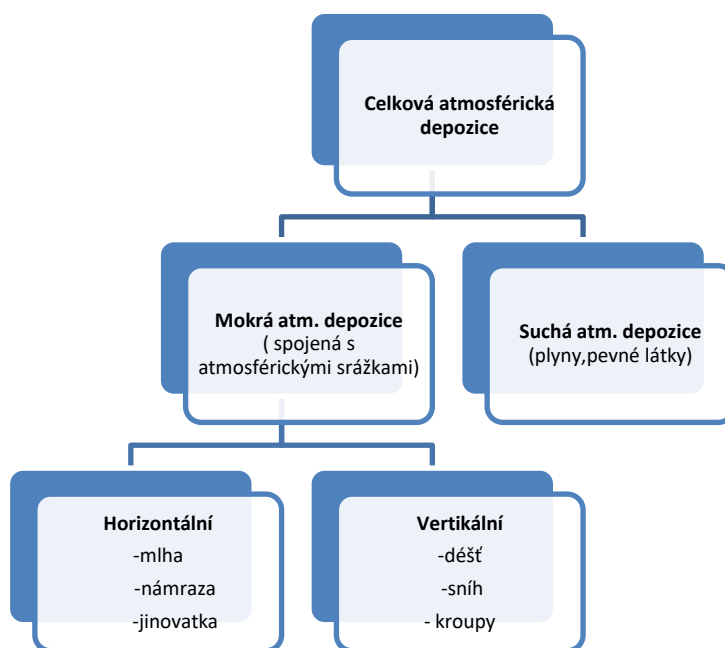
4.7 Atmosférická depozice

Atmosférická depozice je proces výrazně se podílející na samočištění atmosféry. Podílí se na odstraňování látek emitovaných do atmosféry, jež zde vznikají v důsledku chemických reakcí. Představuje však velmi významný zdroj znečišťujících látek pro biosféru, kryosféru, pedosféru a hydrosféru. (Hůnová, 2011)

Definovat ji lze jako tok látek z atmosféry na zemský povrch vyjádřený hmotností sledované látky na plochu za určitý časový interval. Používané jednotky jsou $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ nebo $\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$. (Hůnová et Janoušková, 2004) Prašným spadem neboli

depozicí lze tedy nazvat imise zachycené nebo uložené na zemském povrchu či lesním ekosystému. (Hůnová et Janoušková, 2004)

Cesta, kterou se polutanty dostávají na zemský povrch se skládá ze suché a mokré depozice. (Tesař, 2008)



Obr. 1 Schéma rozdělení celkové atmosférické depozice. (Braníš et Hůnová, 2016)

4.7.1 Suchá depozice

Suchou složkou depozice definujeme hmotnost uložené atmosférické příměsi na jednotku plochy zemského povrchu za časovou jednotku jako důsledek jiných procesů samočištění ovzduší, než jsou procesy vymývání. (Sobíšek, 1993) Dochází při ní k dopadu látek z ovzduší na zemský povrch, oceány a vegetaci. Suchá depozice probíhá neustále, na rozdíl od mokré depozice. Její proces je však mnohem pomalejší než u mokré depozice. V celkové atmosférické depozici vzrůstá podíl suché

depozice, a to přímým vlivem emisních zdrojů, zejména z průmyslu a městských aglomerací. (Braníš et Hůnová, 2016)

Suchá depozice se měří vypočtením hodnoty toku látky k povrchu F:

$$F = c \cdot v_d$$

kde c představuje naměřenou koncentraci sledované látky, v_d je depoziční rychlost. (Hůnová et Janoušková, 2004)

Suchá depozice se vyskytuje v klimaticky sušších oblastech, případně při nedostatku srážek. (Suchara, 2007) Rychlost suché depozice je pomalá, proto mohou být polutanty slučující se s jemným aerosolem unášeny na velmi dlouhé vzdálenosti a tím deponovány spousty kilometry od místa jejich vzniku. Proto je toto měření náročné a nákladné a probíhá pouze na vybraných stanicích. (Suchara, 2007)

4.7.2 Mokrá depozice

Mokrá depozice je spojena s vertikálními (sníh, déšť, kroupy) či horizontálními (mlha, jinovatka, námraza) atmosférickými srážkami jinak zvanými okultními či usazenými. Tato depozice obsahuje v různých koncentracích prakticky veškeré látky vyskytující se v atmosféře. (Braníš et Hůnová, 2016)

Mokrý spad obsahuje kyselinu sírovou, kyselinu dusičnou, sírany a dusičnany (kyselé deště). Rovněž i okapová voda stékající nebo odkapávající ze stromů patří do mokrého spadu, kdy se smývají škodlivé látky usazené na listech a větvích v důsledku suchého spadu. (VÚRV, 2010)

Mokrá depozice, neboli množství znečišťujících látek za delší časové období, je měřeno:

$$D = c_i \cdot P$$

Kde c_i je průměrná koncentrace měřené složky a P je srážkový úhrn za sledované časové období, které je zpravidla za rok. (Hůnová et Janoušková, 2004)

4.7.2.1 Vertikální srážky

Vertikální srážky lze odebírat třemi způsoby. Pro analýzu obsahu kovů ve vertikálních srážkách používáme takzvané kolektory. Wet – only kolektor odebírá vzorky pouze během srážkové události, jedná se o odběry čisté srážky bez příměsí suché depozice. Bulk kolektor odebírá vzorky nepřetržitě. Jedná se tedy o vzorek vertikální srážky s nedefinovanou částí suché depozice. Výsledky bulk kolektoru tedy vykazují odlišnou koncentraci než je tomu u wet – only kolektoru. (Sigel, 2005) V oblastech s malým podílem suché depozice jsou rozdíly v průměrné meziroční odchylce mezi měřeními zanedbatelné. (Sigel, 2005)

Nejlepší možný odhad celkové atmosférické depozice zajišťuje třetí metoda throughfall. Odběrové nádoby jsou pod korunami lesního porostu, kde se velmi účinně smývá suchá depozice do mokré. (Braníš et Hůnová, 2016) Toto měření slouží především ke stanovení zátěže lesní půdy. Vztah mezi těmito metodami slouží k odhadu vztahu mezi emisemi a zátěží půdy. (Heij, 1997)

4.7.2.2 Horizontální srážky

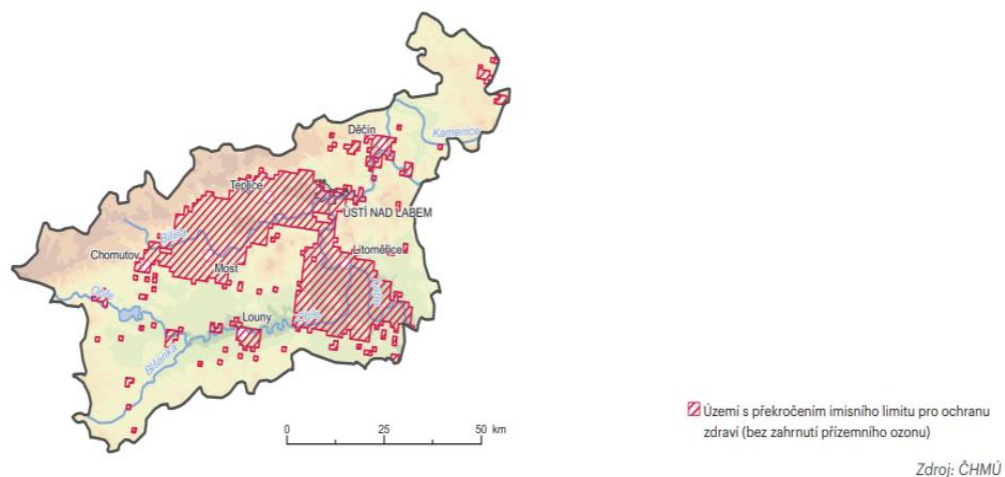
Tyto odběry jsou komplikované, prováděné např. nasáváním vzduchu čerpadlem. Provádí se aktivními či pasivními zařízeními, jež jsou opatřeny strunami, po nichž mlžné kapky stékají do kolektorové nádoby. (Braníš et Hůnová, 2016)

4.7.2.3 Atmosférická depozice v ČR

V České republice jsou nejvyšší hodnoty atmosférické depozice těžkých kovů naměřeny převážně v severních Čechách a severní Moravě. V obou lokalitách probíhá těžba uhlí, dále jsou ovlivněny průmyslovou činností a také polutanty z průmyslových oblastí sousedních zemí. (MŽP ČR, 2017)

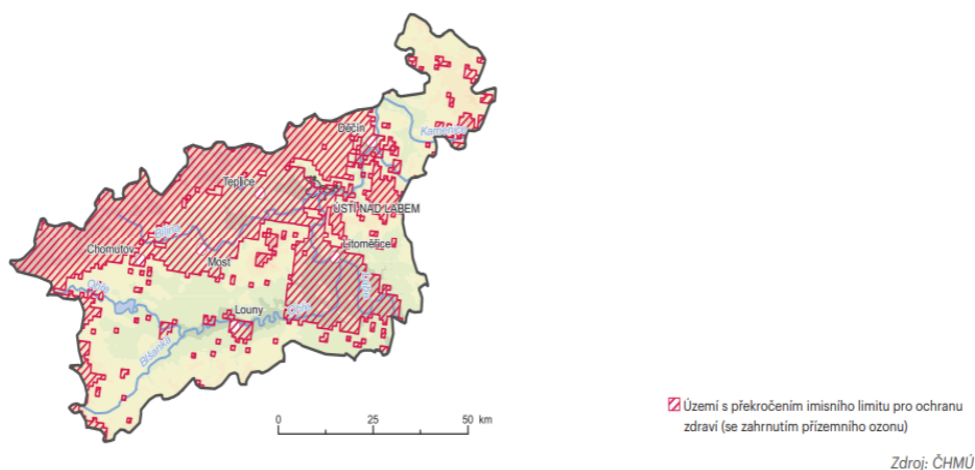
Ačkoliv se stav ovzduší za posledních 20 let zlepšuje, zůstávají v České republice nadlimitní koncentrace PM₁₀. Vůbec nejhorší je situace v lokalitě Ostravsko. Zde

se jedná o znečištění ovzduší nejen zdroji z České republiky, ale také přenosem znečišťujících látek z Polska. (MŽP ČR, 2017)



Obr.2 Oblasti kraje s překročenými imisními limity pro ochranu zdraví bez zahrnutí přízemního ozonu, Ústecký kraj 2017 (ČHMÚ)

Obrázek č. 2 představuje překročení imisních limitů pro ochranu zdraví v mnou zvoleném Ústeckém kraji, a to bez přízemního ozonu. Oproti tomu obr.č.3 znázorňuje překročení imisních limitů pro ochranu zdraví včetně přízemního ozonu.



Obr.3 Oblasti kraje s překročenými imisními limity pro ochranu zdraví se zahrnutím přízemního ozonu, 2017, Ústecký kraj 2017 (ČHMÚ)

4.8 Těžké kovy

Perzistentními toxickými polutanty (persistent toxic pollutants) nazýváme těžké kovy, jež se vyskytují v životním prostředí. (Pulles et al. 2012) Nebezpečnost těžkých kovů spočívá v toxicitě již malých koncentrací a jejich nerozložitelnosti. (Braniš et Hůnová, 2016) Riziko kontaminace přetrvává ještě mnoho let.

Dle Athara a Vohory (1995) lze z fyzikálního hlediska označit jako těžký kov takový, který má:

- ✓ hustotu větší než 5 cm^3
- ✓ atomové číslo 23 a více (vyjma Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Fr)
- ✓ výskyt v životním prostředí, kde je toxický pro organismy i člověka

Jedná se tedy o prvky mezi mědí a olovem v periodické soustavě. (Herčík et al. 1995) Existují i výjimky jako je As, jež je polokov, ale vzhledem k obdobným ekologickým účinkům je řazen mezi těžké kovy. (Agarwal, 2009)

4.8.1 Definice a biologické funkce těžkých kovů

Těžkými kovy nazýváme prvky vyšších atomových hmotností jako je rtuť, kadmium, olovo, arsen nebo chrom. Tyto kovy mají tendenci akumulovat se v potravním řetězci a již při malých koncentracích mohou ničit živé organismy. (Athar et Vohora, 1995)

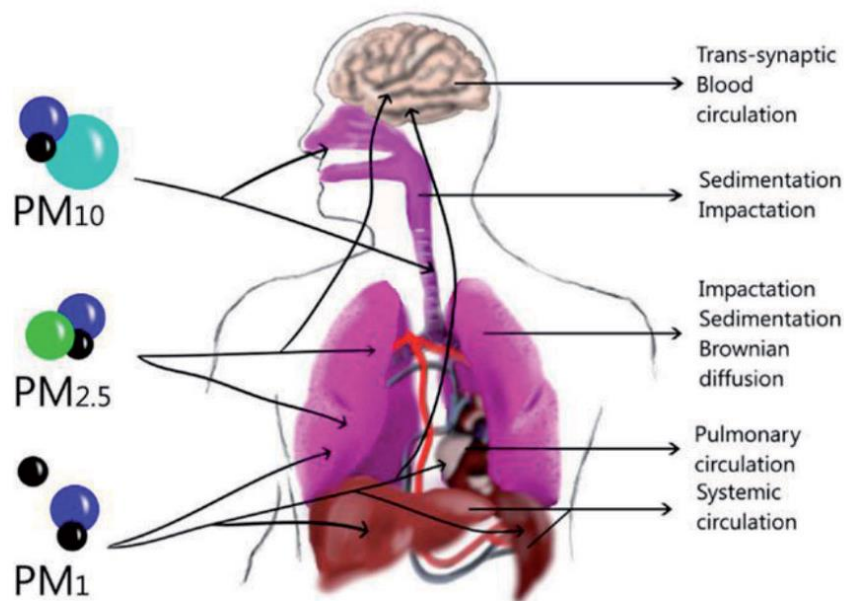
Spousta těžkých kovů má důležitou funkci esenciálních mikronutrientů a představují tím pro většinu organismů důležité stopové prvky, potřebné však pouze ve velmi malých koncentracích (1-100 $\mu\text{g/s}$ suché biomasy). Při překročení se stávají toxickými. (Schinner, 1997)

Dle WHO (1996) se stopové prvky rozdělují na škodlivé (např. As, Hg, Pb, Cd) a esenciální (Mo, Se, Zn, Cr, Co, Cu, Fe, I). Esenciálním prvkem je myšleno, že tento prvek je nedílnou součástí životních funkcí v daném organismu. S jejich nedostatkem v organismu jsou spjaty různé poruchy či choroby. S nedostatkem železa je spojena anémie, s nedostatkem jódu porucha funkce štítné žlázy apod. (Sarkar, 2002)

Karcinogenost a mutagenost těžkých kovů v lidském organismu spočívá ve vázání jemných frakcí suspendovaných částic. Tímto se při vdechnutí dostávají do plicních

sklípků a dále do krevního řečiště. Následkem vystavení působení velkých koncentrací těžkých kovů mohou být poškození ledvin, či různé druhy rakoviny, v extrémním případě i smrt jedince. (Pulles et al. 2012)

Atmosférická depozice těžkých kovů způsobuje také kontaminaci lesních porostů, půdy a rostlin. Ohrožuje též vodní ekosystémy, neboť se podílí i na eutrofizaci. (Brooks, 1998)



Obr.4 zdravotní rizika spojená s prachovými částicemi (Phalen et Phalen, 2013)

4.8.2 Přírodní a antropogenní zdroje těžkých kovů

Těžké kovy jsou přirozeným obsahem všech složek životního prostředí. V zemské kůře jsou součástí silikátových hornin. Různé jejich množství obsahuje většina rud. (Agarwal, 2009) Zvětrávání hornin je nejvýznamnější přirozený zdroj těžkých kovů do životního prostředí. Podporuje jej těžba rud, po jejímž ukončení jsou horniny vystaveny působení přírodních činitelů. Dochází k oxidaci, zvětrávání a následnému uvolňování těžkých kovů do životního prostředí. Dalším přirozeným celosvětovým zdrojem jsou lesní požáry (Agarwal, 2009)

4.8.3 Těžké kovy v dopravě

Automobilová doprava není producentem znečištění ovzduší pouze ze spalovacích procesů, velkou roli mají i procesy nespalovací, vznikající uvolňováním škodlivin pevných částic. Jedná se o procesy obrusování různých namáhaných součástí (brzdové a spojkové obložení). Při tomto procesu se do ovzduší uvolňují měď, antimon, mangan, hořčík, kadmium, molybden a další. Abraze pneumatik, jež obsahují různé druhy pryží, představuje zdroj pro uvolňování zinku, železa, vápníku a elementárního uhlíku. Do životního prostředí se dostává také celá řada kovů při mechanické separaci z rezavějících karoserií automobilů a pouličního příslušenství. (Hromádka et al. 2001)

Tab. č 3 Vývoj emisí těžkých plynů 1999-2015. (ISSaR, 2019), vlastní zpracování

rok	Zn (t)	Cu (t)	Se (t)	Cr (t)	Ni (t)	As (t)	Pb (t)	Hg (t)	Cd (t)
1999							146	3,7	2,7
2000							105,7	3,8	2,9
2001	155,6	15,8	8,4	12,4	15,5	3,5	46,7	3,3	2,6
2002	169,1	20	9,7	13,8	17,2	6,4	47,2	2,8	2,7
2003	166,2	17,9	8,4	13,8	16,1	6	39,4	1,8	2,3
2004	169,2	18,8	9,8	15,8	16,6	5,8	36,6	2,1	2,4
2005	87,1	62,6	30,1	12,9	12,3	2	37,7	3	1,2
2006	87,5	64	29,1	12,3	11,8	2	39	3,1	1,3
2007	95,8	66,1	29,9	12,7	10,4	2,2	40,1	3	1,3
2008	81,8	64,4	27	11,4	9	1,9	31,7	3	1,2
2009	73,1	60,8	25,3	10,8	8,2	1,7	24,8	2,5	0,9
2010	78,2	58,7	25,6	11,2	8	1,6	25,2	2,8	0,9
2011	75,9	58,4	25,3	10,8	7	1,4	21,8	2,8	0,8
2012	71,3	57,1	24,1	10,4	6	1,3	21,4	2,4	0,7
2013	65,7	57,1	22,4	10	5,3	1,5	22,4	2,2	0,7
2014	66,5	59,4	22,2	10,1	5,4	1,2	22,7	2,2	0,7
2015	65,8	60,8	21,6	9,8	5,1	1,3	19,6	2,1	0,6

4.9 Posuzované kovy

4.9.1 Chrom

Prvním posuzovaným prvkem je chrom (Cr). Je to světlý, tvrdý, lesklý kov v přírodě se přirozeně vyskytující. V zemské kůře doprovází rudy železa. Je nejtvrdějším elementárním kovem, jež se vyznačuje nízkou reaktivitou a vysokou chemickou odolností. Vyskytuje se ve všech oxidačních stavech od $-II$ do $+VI$, ale pouze stavy 0 (kovový chrom), II, III a VI jsou běžné. Do životního prostředí se dostává především ve formě Cr^{III} a Cr^{VI} , a to jak přírodními procesy, tak lidskou činností. Vyskytuje se ve velkém množství prachových částic, jež se uvolňují při spalování fosilních paliv (Cr^{III}). Využívá se v metalurgickém průmyslu k výrobě korozivzdorných slitin. Používán je také v chemickém průmyslu či dopravě. (Petrлік et al. 2003)

Trojmocný chrom je pro lidské tělo důležitou živinou, která pomáhá tělu zpracovat cukry, bílkoviny a tuky. Do organismu se dostává dýcháním a konzumací potravin a vody obsahujících chrom. Doporučovaná dávka je u dospělého jedince 50 - 200 μg Cr^{III} /den. Vdechování malého množství Cr^{VI} nezpůsobuje zdravotní problémy, avšak vysoké koncentrace chromu mohou způsobit astmatické záchvaty a po delší době i rakovinu plic.

Na základě důkazů o rakovinotvornosti sloučenin Cr^{VI} byl tento prvek zařazen Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) do kategorie karcinogen (skupina 1). (Petrлік et al. 2003)

Dle Přílohy č.1 vyhlášky č. 356/2002 Sb. je chrom řazen do druhé skupiny mezi azbest a těžké kovy a jejich anorganické sloučeniny vyjádřené jako kov. Při hmotnostním toku emisí všech těchto znečišťujících látek vyšším než 10 g/h nesmí být překročena úhrnná hmotnostní koncentrace 2 mg/m^3 těchto znečišťujících látek v odpadním plynu. Jeho imisní limit není stanoven.

4.9.2 Olovo

Druhým vybraným kovem je olovo (Pb). Olovo je kujný, lesklý, stříbrošedý těžký kov, který je v zemské kůře zastoupen v poměrně malém množství, přesto je však jeho obsah větší, než by se mohlo zdát z jeho postavení v periodické tabulce prvků.

Tím důvodem je fakt, že izotopy olova jsou konečným produktem radioaktivních rozpadových řad uranu a thoria a jeho obsah se tak v zemské kůře postupně zvyšuje. Výskyt elementárního olova je v přírodě vzácný. Nejčastěji se vyskytuje chemicky vázané, ve formě sulfidu olovnatého (PbS, galenit) nebo ve formě síranu a uhličitanu (PbSO₄, PbCO₃). (Gažo, 1974) V současnosti se jeho světová produkce spotřebovává na výrobu olověných akumulátorů především pro automobilový průmysl. Další nenahraditelnou aplikací olova je jeho použití ve výrobcích odolných vůči rentgenovým a gama paprskům, olovo se stále používá pro výrobu některé munice, pájek, či přesných vah. V nedávné minulosti byla organická sloučenina olova (tetraethylolov) přidávána do benzínu jako antidetonační přísada, umožňující větší kompresy. Se zavedením bezolovnatých paliv se jeho spotřeba v dopravě významně snížila. (Petrлік et al. 2003)

Olovo se vstřebává plicemi a trávicím ústrojím. Může ovlivňovat nervový a krvetvorný systém, ledviny, imunitní mechanismy, trávicí a reprodukční systém. Vyšší dávky se hromadí v ledvinách, kostech a játrech. Dle IACR jsou anorganické sloučeniny zařazeny do skupiny 2A (pravděpodobně karcinogenní pro lidi) a olovo do skupiny 2B (možná karcinogenní pro lidi). (Petrлік et al. 2003)

Specifický emisní limit pro Pb je stanoven na 5mg/m³. Olovo patří mezi látky zjišťované primárně jednorázovým měřením. (Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.)

Imisní limity pro ochranu zdraví lidí a maximální počet jejich překročení:

- ✓ doba průměrování: 1 kalendářní rok
- ✓ imisní limit: 25 µg/m³
- ✓ maximální počet překročení: 0

(Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.)

4.9.3 Kadmium

Třetím popisovaným těžkým kovem je kadmium (Cd). Je to měkký, bílý a tažný kov, který má podobné vlastnosti jako zinek. Jeho výskyt v přírodě je vzácný. Zde povětšinou doprovází zinečnaté rudy. Nejběžnějším oxidačním stavem je +2, může se ale vyskytovat i v oxidačním stavu +1. Reaguje s halogeny, sírou a dalšími nekovy a na vzduchu shoří na oxid kadmenatý. Vytváří organické sloučeniny, které jsou mimořádně jedovaté. Do ovzduší se dostává v důsledku spalování uhlí, z odpadů dolů a rafinérií. Do vody se uvolňuje z odpadních vod, jak z domácností, tak z průmyslu. Zdrojem znečištění vod a půd kadmiiem jsou jeho úniky z provozů při nakládání s nebezpečnými odpady. V životním prostředí člověka je podstatným zdrojem kadmia cigaretový kouř. (Gažo, 1974)

V minulosti bylo Cd používáno k léčbě omrzlin či nemocných kloubů (jodid kadmenatý). Na počátku 20. století bylo používáno na protikorozní ochranu železných konstrukcí, později pak v červených a žlutých pigmentech různých barev a nátěrů a také jako stabilizátor plastických materiálů (PVC). Nyní je i přes jeho regulaci používáno jako hlavní složka Ni-Cd baterii/akumulátorů, uplatnění nalézá v elektropokovování, v polovodičích, v pájecích a jiných speciálních slitinách (letectví, jaderná energetika) i v laboratorních přístrojích. (Holleman et al. 2001)

V rámci svých toxických účinků na životní prostředí i člověka, podléhá kadmium autorizaci REACH. Kadmium se do lidského těla dostává s malými částicemi prachu dýchacími cestami a trávicím ústrojím při polykání hlenu. V těle se hromadí v játrech a ledvinách, kde i v malých dávkách může způsobit selhání ledvin. Jeho poločas rozpadu v různých orgánech je 7 - 40 let. (Šuta, 2010) Dle hodnocení IARC spadá do kategorie 1 (karcinogenní pro lidi). (Petrlík et al. 2003)

Obecný emisní limit není stanoven. Specifický emisní limit pro kadmium je stanoven na $0,05\text{mg}/\text{m}^3$. Kadmium je zjišťováno primárně jednorázovým měřením.

Imisní limity pro celkový obsah znečišťující látky v částicích PM₁₀ vyhlášené pro ochranu zdraví lidí. (Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.)

- ✓ doba průměrování: 1 kalendářní rok
- ✓ imisní limit: 5 ng/m³

4.9.4 Zinek

Zinek (Zn) je čtvrtým posuzovaným těžkým kovem, je to středně tvrdý, křehký a modrobílý kov, který je na lomu krystalický a lesklý. Zinek je kujný, dobře vede elektrický proud a má vysoký redukční potenciál. V přírodě se vyskytuje ve formě sloučenin. (Petrlík et al. 2003) Uplatnění slitin zinku je široké. A to v domácnostech, kosmetickém průmyslu či farmacii jako doplněk stravy. Je nezbytným prvkem pro funkci imunitního systému a součást antioxidantních procesů. Nedostatek zinku se podílí na zpožděném růstu, pohlavním dozráváním s projevy dermatitidy, anorexií apod. Do organismu se zinek dostává zaživacím ústrojím při konzumaci jídla či vody. (Gažo, 1974)

Jedná se o významný stopový prvek jak pro rostliny, tak pro živé organismy. (Gupta et al. 2016). S kadmíem ho pojí především podobné environmentální a geochemické vlastnosti. Jejich celková chemická podobnost může vést k vzájemným interakcím během jejich příjmu rostlinami. A to od transportu od kořenů do nadzemních částí rostlin. (Ducsay, 2011)

Zinek je zařazen do skupiny 2 mezi azbest a těžké kovy a jejich anorganické sloučeniny vyjádřené jako kov. Pro Zn není stanoven obecný emisní ani imisní limit (společně s antimonem a cínem). Jeho hodnoty v ovzduší jsou obecně relativně nízké a celkem konstantní. (Příloha č. 1 vyhlášky č. 356/2002 Sb.)

4.9.5 Nikl

Pátým těžkým kovem je nikl (Ni), jež je stříbrošedý, tvrdý, ale zároveň kujný kov, který dobře vede elektrický proud a odolává korozi. V malém množství je jako součást řady enzymů a proteinů nezbytně nutný pro bakterie, rostliny i živočichy. Ve větším množství je však toxický.

Ni se používá nejčastěji v kombinaci s železem, mědí (Monelův kov), chromem, hliníkem a zinkem. Jeho slitiny mají široké průmyslové uplatnění. Najdeme je

v mincích a špercích, magnetech, v procesu galvanického pokovování a také jako součást baterií většiny mobilních telefonů. (Holleman et al. 2001)

Jeho negativní účinky se projevují v závislosti množství na době expozice. Důležité také je, v jaké podobě se s ním setkáváme, protože bývá součástí řady sloučenin, které mohou působit různě. Posledním důležitým faktorem je celkový zdravotní stav jedince, který se s touto látkou dostává do kontaktu. (Šuta, 2010)

Dle hodnocení IARC spadá do kategorie 3 (neklasifikovatelná jako lidský karcinogen). (Petrlík et al. 2003) Antropogenní činností se nikl do prostředí dostává především při spalování uhlí a dalších fosilních paliv. Do ovzduší se uvolňuje také z procesů těžby a zpracování niklových rud, ocelářského průmyslu, galvanických procesů nebo spalování komunálního odpadu. Jeho zdrojem do ovzduší je také doprava, kdy dochází ke spalování pohonných hmot. (Petrlík et al. 2003)

Specifický emisní limit je stanoven na $5\text{mg}/\text{m}^3$. Patří mezi látky zjišťované primárně jednorázovým měřením.

Imisní limity pro celkový obsah znečišťující látky v částicích PM_{10} vyhlášené pro ochranu zdraví lidí:

- ✓ doba průměrování: 1 kalendářní rok
- ✓ imisní limit: $20\text{ ng}/\text{m}^3$

4.9.6 Měď

Posledním posuzovaným těžkým kovem je měď (Cu). Jedná se o načervenalý, přirozeně se vyskytující kov s výbornou tepelnou a elektrickou vodivostí. S Cu se setkáváme zejména ve sloučeninách, největší praktický význam má síran měďnatý neboli modrá skalice, jež je poměrně dobře rozpustná ve vodě a je využívána pro výrobu galvanických lázní pro proudové poměďování. Měď je používána při výrobě relé, elektromagnetů, kabelů, elektromotorů, stavebních prvků a také například kuchyňského nádobí. (Petrlík et al. 2003)

Ve stopové koncentraci je měď pro organismy velmi důležitá. Denní doporučená dávka pro lidského jedince činí 1 - 2 mg. Vysoký příjem mědi vede k poškození jater a ledvin, v extrémních dávkách může být způsobena i smrt. Její nedostatek většinou

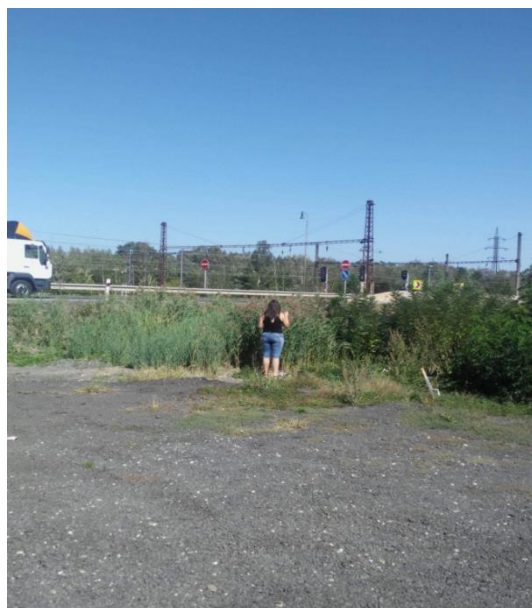
spojený s nevhodným složením stravy vede ke ztrátě pigmentu, vypadávání vlasů, ke zhoršení kvality kostí a vaziv apod. Do těla se dostává požitím a dýcháním, ale také kožním kontaktem. (Šuta, 2010) Limit pro ovzduší není stanoven.

5. PRAKTICKÁ ČÁST

5.1 Výběr lokalit

Vybrané lokality mezi Chomutovem a Mostem jsou spojnicí dopravních i železničních komunikací. Prochází jimi důležité dopravní tepny, které tvoří silniční páteřní komunikace I. třídy (I/13, E442) Karlovy Vary – Chomutov - Děčín, nebo železniční tah Cheb – Chomutov - Ústí nad Labem.

K vybrané lokalitě č. 1 přiléhá z jedné strany bývalý důl Fortuna - jedná se o území zatížené těžbou hnědého uhlí, kde v současné době probíhá částečná rekultivace a z druhé úpravna uhlí Komořany viz obrázek č.7. Druhá lokalita se nachází podél železniční tratě využívané k nákladní i osobní železniční přepravě. Zde je v současné době omezena rychlost na 50 km/h z důvodu prací podél komunikace viz obr. č. 6. V každé lokalitě bylo odebráno 5 vzorků ve vzdálenosti zhruba 3 m od komunikace, a to ve směru jízdy Chomutov - Most.

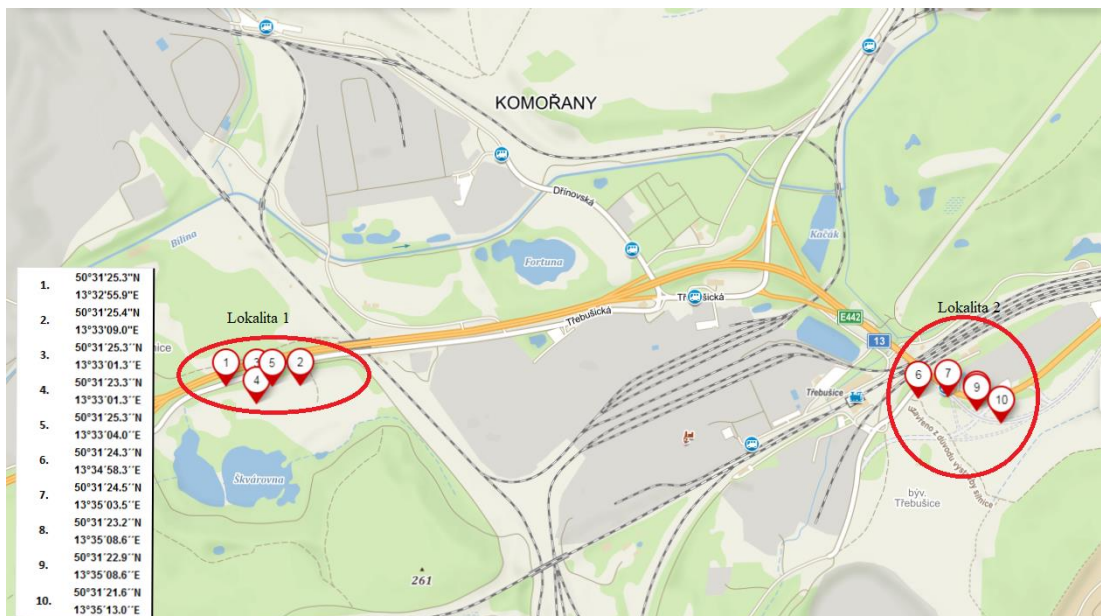


Obr. 5 odběr vzorků v lokalitě č.2 (vlastní zpracování)



Obr.6 odběr vzorků v lokalitě č.1 (vlastní zpracování)

Rostlinné vzorky byly odebrány 12. 8. 2018 mezi 13. a 14. hodinou. Toto období bylo zvoleno v závislosti na klimatických podmínkách, kdy 10 dní před odběrem vzorků neproběhly žádné srážky.



Obr.7 Zobrazení odběrových lokalit. Zdroj mapy.cz (vlastní zpracování)

5.2 Rostlinný odběrový materiál

Pro tuto práci byla vybrána třtina křovištní (*Calamagrostis epigejos*), jež je expanzní, vytrvalá, trsnatá, 60 až 150 cm vysoká tráva s dlouhými podzemními výběžky. Stéblo má 2 až 4 kolénka a pod latou je výrazně drsné. Listy jsou svinuté nebo ploché, na okraji drsné, přibližně 1 cm široké a až 70 cm dlouhé.



Obr.8 a 9 třtina křovištní (*Calamagrostis epigejos*). Zdroj:www Biolib.cz

Jedná se o druh traviny rostoucí na loukách, pasekách, písčivých, okrajích cest, na písčitochlinitých půdách a slunných stanovištích. V ČR roste obecně od nížin po horské oblasti, celkově roste v téměř celé Evropě a v mírném až subtropickém pásmu Asie. (Herbář Wendys, 2015)

5.3 Laboratorní analýza

5.3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

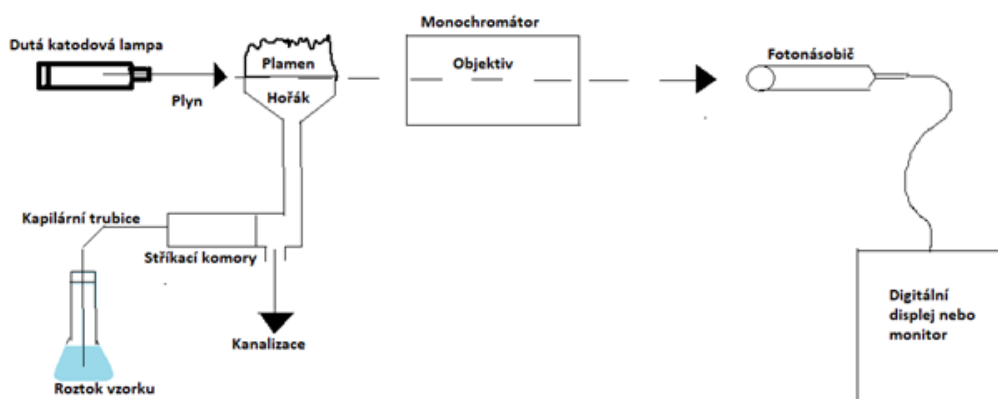
Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je kvantitativní analytická metoda, jež slouží ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku. Je metodou anorganické prvkové analýzy pro stanovení až 68 prvků v koncentracích 30 desetin g.l^{-1} po méně než $1\mu\text{g.l}^{-1}$. Používá se převážně ve forenzní chemii zejména k detekci těžkých kovů. Má relativně nízké provozní i investiční náklady. Její zásadní nevýhodou je, že není možná

multielementární analýza. Principem této analytické metody je absorpce záření volnými atomy sledovaného prvku, kde je úbytek primárního záření charakterizován mírou koncentrace volných atomů prvku, jež záření absorboval. (Krofta et al. 1997) Při AAS je nutnost převedení analyzované látky z vodného či nevodného roztoku na volné atomy v plynné fázi. Atomizace vyžaduje vysokou teplotu (2 000 - 3 000 K) a je jednou z klíčových operací a problémů u této metody. (Dočekal, 2003)

Dle způsobu atomizace můžeme rozlišit:

- ✓ F-AAS ()
- ✓ ETA-AAS (Electrothermal atomisation-AAS)
- ✓ HG-AAS (Hydride generation-AAS)

Pro účely této diplomové práce byla využita plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS) a elektrotermická atomizace (ETA-AAS) viz obrázek č. 10



Obr. 10 schéma atomové absorpční spektrometrie (vlastní zpracování)

V rámci AAS jsou kovy obsažené v předloženém vzorku v nejrůznější formě nejprve mineralizovány a převedeny na kationy. Následuje evaporace a jejich atomizace, při které volné atomy kovu v základním stavu absorbují monochromatické záření o charakteristické vlnové délce. Nejčastěji je absorpce záření měřena proti referenčnímu paprsku, kde znázorňuje míru obsahu kovu

v předloženém vzorku. Každý kov má při měření určitou (charakteristickou) vlnovou délku. (Kanický et al. 1992)

Instrumentace v AAS:

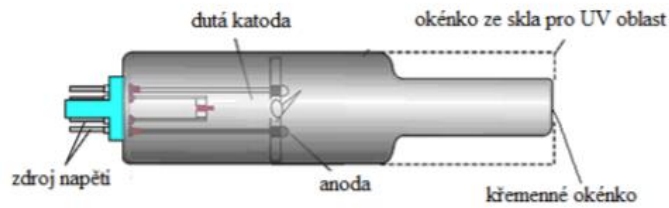
- ✓ preanalytická část-mineralizace vzorku
- ✓ zdroj primárního záření
- ✓ atomizátor-je absorpčním prostředím a zároveň produkuje volné atomy
- ✓ monochromátor
- ✓ detektor
- ✓ zpracování a stanovení výpočtu

5.3.1.1 Zdroj primárního záření

V AAS se uplatňují čárové zdroje záření, emitující intenzivní zářivou energii, která je soustředěna do úzkých spektrálních intervalů, jež jsou využívány pro charakteristickou absorpci záření. V praxi se prozatím běžně prosadily tyto typy čárových zdrojů: bezelektrodové výbojky, výbojky s dutou katodou a superlampy. (Kanický et al. 1992)

a) Výbojky s dutou katodou (Hollow cathode lamp, HCL)

Jedná se o nejpoužívanější zdroj primárního čárového záření. Výbojky emitují úzké čáry (pološířka 0.002 nm), jež nejsou ovlivněny samoabsorpcí. (Mihaljevič et al. 2004) Výbojka s dutou katodou je naplněna vzácným plynem (argonem nebo neonem) na tlak (100-200 Pa). Okénko pro výstup je vyrobeno z nepropustného materiálu pro záření příslušné vlnové délky použité při měření. Do vlnové délky 240 nm resp. pro UV oblast je jako materiál použit optický křemen; nad vlnovou délku 240 nm speciální optické druhy skla a běžné optické sklo se používá pro oblast nad 300 nm. (Barek et al. 2005) Tzv. nosič je velmi čistý materiál prvku, který má být stanovován nebo použit, z něhož je vyrobena dutá katoda umístěna uvnitř výbojky. Nosičem je dutý váleček z materiálu s chudým emisním spektrem (tím může být např. měď nebo hliník). Fólie kovu je vložena ve vnitřní dutině nosiče nebo je metodou práškové sintrace na nosič příslušný prvek nanesen. Uplatnění tyto technologie našly při stanovení drahých a vzácných kovů. (Stužka, 2000)



Obr. 11 Výbojka s dutou katodou (CMSImages, 2018)

b) Bezelektrodové výbojky (Electrodeless discharge lamp, EDL)

Tento typ výbojek má až o řád vyšší intenzitu emitovaného primárního záření. (Mihaljevič et al. 2000) Její nutnost je hlavně v oblasti spektra pod 220 nm při absorpci atomizačním prostředím, záření vzduchem a komponentami samotného přístroje. Hlavní rezonanční čáry jsou v této oblasti především pro Pb, Se a As. Výbojka je křemenná baňka válcovitého tvaru se směsí nejčastěji čistého jodidu a jeho těkavé sloučeniny. (Komárek, 2000) Ta je umístěna do radiofrekvenčního generátoru podle cívky naplněné vzácným plynem (Ne, Ar, He) na tlak 30-300 Pa. Minimální samoabsorpce je zajištěna vytvořením stabilního prstencového výboje vně výbojky, kde záření prochází zanedbatelnou vrstvou atomové páry. (Stužka, 2000)

generátor radiofrekvenčního či mikrovlnného pole



Obr.12 Bezelektrodová výbojka (Metody spektrální,2015)

c) Superlamps

Superlamps mají obdobný mechanismus excitace jako výbojky HCL. A to mezi anodou a nad ní umístěnou cylindrickou katodou. Zde je však vnitřní prostor katody z opačné strany bombardován elektrony z emitoru elektronů, přičemž je navozováno homogenní buzení, jež je v celém objemu cylindrické katody. (Stužka, 2000) Atomy kovu, jež jsou v základním stavu, výrazně snižují míru samoabsorpce. Emisní čárová spektra superlamp jsou o stejné nebo menší pološířce, ale intenzita záření je 575 krát vyšší než u HCL. Jejich hlavní předností jsou delší životnost než u HCL, pořizovací náklady nižší než u EDL a pro některé prvky vyšší linearita kalibrací. (Komárek, 2000)

5.3.1.2 Atomizátor

Atomizátor má v atomové absorpční spektrometrii funkci rezervoáru volných atomů a zdroje. Slouží také zároveň jako absorpční prostředí. (Schlemmer et Radziuk, 1999)

5.3.2 AAS s elektrotermickou atomizací (Electrothermal atomization AAS, ETA-AAS)

V rámci ETA-AAS je atomizátor vyhříván na potřebnou teplotu pomocí elektrického proudu, kde skrze něj pak prochází měřicí paprsek. Materiálem atomizátoru jsou různé modifikace grafitu (atomizační teplota až 3 000 °C) nebo těžkotavitelné kovy. V průběhu měření je chráněn inertní atmosférou z čistého argonu případně z dusíku. (Ebdon et al. 2008)

V těchto atomizátorech se běžně analyzují kapalné vzorky či dobře homogenizovatelné suspenze, jež lze dávkovat stejným způsobem jako kapaliny.

Samotný analytický proces při elektrotermické atomizaci se skládá z několika fází. (Dědina et al. 1987)

- ✓ fáze sušení - kdy se teplota volí 5 - 10 °C nad teplotou varu použitého rozpouštědla. Pomocí sledování kapky vzorku během fáze sušení se volí rychlost ohřevu.
- ✓ fáze termické úpravy - teplota se v tomto kroku určuje z tzv. rozkladné křivky. Parametry teplotního programu analyzovaného vzorku jsou konstantní, zvyšuje se pouze teplota termické úpravy.
- ✓ fáze atomizace - optimální teplota se zde určuje z tzv. atomizační křivky, jež je získávána obdobně jako rozkladná křivka, proměnným faktorem je ale teplota atomizace.
- ✓ fáze čištění - zde dochází k dokonalému odpaření vzorku, který zde může zůstat z předchozího kroku.

5.3.3 AAS s atomizací v plameni (Flame Atomization AAS, FA AAS)

Jedná se o nejstarší druh atomizačních technik, které se v AAS používají. K atomizaci dochází, když se v zamlžovači převede roztok na aerosol, kde se tento posléze zavádí do plamene. (Volf et Karlík, 1993)

Ze zmlženého vzorku ve zmlžovači vznikne aerosol, který je smíchán se směsí paliva a oxidačního činidla. Než je výsledná směs vedena do hořáku, tak bývá promíchána spoilerem pro zachování laminárního proudění. Tato rychlost proudění štěrbinou hořáku bývá několikanásobně vyšší, než je rychlost hoření. Používají se zmlžovače pneumatické a vysokotlaké. Palivem je acetylen (ethyn), ve speciálních případech to může být vodík nebo propan/ butan. Jako oxidační činidlo je používán oxid dusný nebo vzduch. (Stužka, 2000)

Výběr hořáku je závislý na typu plamene. Používají se hořáky univerzální s délkou štěrbinou 50 mm. Pro plamen acetylen-vzduch má však hořák délku štěrbinou 100 mm.. (Welz et Sterling, 2008)

Nehomogenní plamen se skládá z několika oblastí: (Stužka, 2000)

- ✓ přehřívací zóna (0.01-0.1 mm), kde dochází k zahřívání plynů na zápalnou teplotu
- ✓ primární reakční zóna, kde vzniká intenzivní molekulární emise
- ✓ mezireakční zóna, jež bývá nejčastěji analyticky využívána k analýze prvků tvořících termicky stabilní oxidy.

Tab. č. 4 Klady a zápory ETA-AAS a FA AAS. (vlastní zpracování)

ETA-AAS	FA AAS
+ vyšší citlivost při procesu zjišťování potřebných informací	+ vysoká rychlost získání dat
- cenově náročnější, komplikovanější metoda	+ menší působení rušivých atomů v cestě paprsku (matrice)

5.3.4 Příprava vzorků

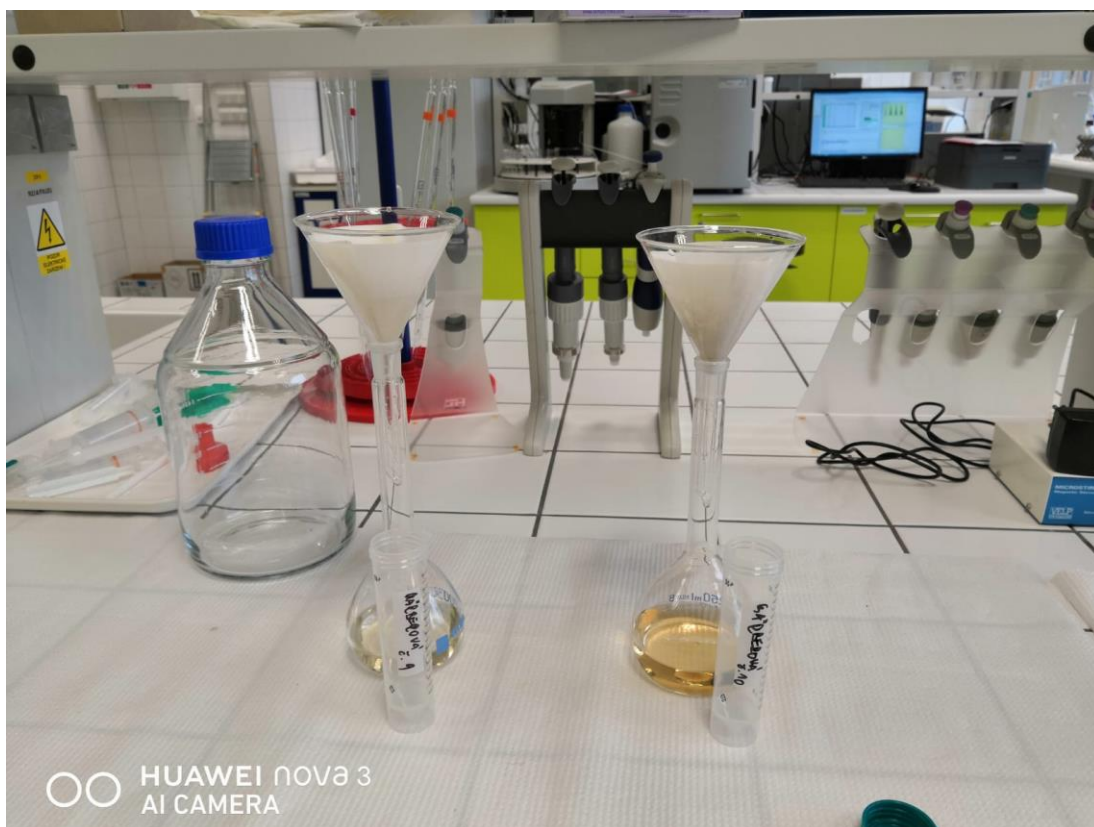
Pro provedení laboratorních analýz týkajících se existence těžkých kovů podél komunikace I/13, bylo nutné odebrat potřebných 10 vzorků. Byly odebrány vzorky listů třtiny křovištní (viz. příloha č.1), a to za pomoci nůžek z nerezového materiálu. Tyto listy byly uloženy do laboratorních lahví z polyethylenu o objemu 1 litr viz obr. č. 13.



Obr. č. 13 Pomůcky pro odběr vzorků travin. (vlastní zpracování)

Váha rostlinného materiálu v každé odběrové nádobě byla průměrně 30 g. Vzorky rostlinného materiálu byly poté v uzavřených nádobách uskladněny v chladu a šeru až do doby dalšího laboratorního zpracování.

V rámci laboratorního zpracování byl proveden oplach rostlinného materiálu, a to 100 ml roztokem dvoumolekulární kyseliny dusičné ($2M HNO_3$), probíhající přímo v odběrové nádobě. Každý vzorek s kyselinou byl ručně protřepáván po dobu 8 minut, což je doba dostačující pro účinnou extrakci prakticky veškerého obsahu toxických kovů deponovaných na povrchu listů. (Vachová et al. 2017). Po ukončení byl extrakt zfiltrován za účelem odseparování větších částic, které by mohly činit problémy při následné analýze metodou AAS. Výsledný filtrát o objemu 50 ml byl přelit do popsaných odměrných nádobek s víčky a uskladněn v laboratorních podmínkách do následné vlastní analýzy.



Obr. č. 14 vlastní laboratorní zpracování

V rámci následného stanovení obsahu sušiny ve vzorcích byl odebrán samostatný vzorek třtiny křovištní, jež byl následně sušen v laboratorní sušárně až do konstantní hmotnosti.

5.3.5 Laboratorní analýza vzorku

Takto připravené extrakty umožnily analyzovat koncentraci vybraných těžkých kovů jimiž jsou: Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Cr. Kde metodou plamenové absorpční spektrometrie (FA-AAS) na zařízení Agilent 55B AA byly stanoveny hodnoty Zn. A metoda elektrometrické atomizace (ETA-AAS) na zařízení Agilent 240Z AA stanovila hodnoty pro zbylých 5 těžkých kovů.

6. VÝSLEDKY

6.1 Stanovení vlhkosti rostlinného materiálu

Ke zjištění hmotnosti mokrého materiálu rostlinných vzorků určených k analýze těžkých kovů, bylo nejprve nutné odečíst od každého odebraného vzorku váhu plastové odběrné lahve včetně víčka. Ke stanovení výsledné konstanty sloužící k přepočtu hmotnosti rostlinných vzorků na suchou hmotu bylo zapotřebí porovnat váhu suchého materiálu (viz kapitola 5.3.4) s váhou předem zváženého mokrého materiálu.

Tab. č. 5 Hodnoty vlhkosti rostlinného vzorku. (laboratorní analýza), vlastní zpracování.

hmotnost odebraného vzorku (g)	hmotnost suchého vzorku (g)	Vlhkost v odebraném vzorku (%)
52	18,9	63,65385

Pro výpočet konstanty vlhkosti tedy platí $100\% - 63,65685 = 36,34615$

Tudíž konstanta v našem případě je rovna **0,36** %.

6.2 Přepočet na $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Pomocí laboratorní analýzy byly stanoveny hodnoty koncentrací vyhodnocovaných kovů v extraktech z povrchu odebraných rostlinných vzorků v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrace sledovaných kovů vzhledem k rostlinné povaze vzorků bylo nutné vztahovat k určité hmotnostní jednotce, v našem případě $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nejprve bylo nutné vyjádřit hmotnost suchých vzorků, jež byla stanovena tím, že jednotlivé hmotnosti mokrých vzorků rostlinného materiálu (bez plastových lahví) byly vynásobeny konstantou 0,36. Výsledné hodnoty [y] byly poté vloženy do vzorce: $c [\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}] = (x/10) / y * 1000$, kde [x/10] vyjadřuje koncentraci těžkých kovů

v jednotlivých vzorcích vztažených na 100 ml 2M HNO₃. Tabulka č. 6 vyjadřuje naměřené hodnoty těžkých kovů v jednotlivých lokalitách.

Tab. č. 6 Přehled naměřených hodnot koncentrací těžkých kovů v extraktech z povrchu vzorků z vybraných lokalit. (laboratorní analýza), vlastní zpracování.

Laboratorní analýza							
lokalita	vz	Zn (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (ug/l)	Pb (ug/l)	Cr (ug/l)	Cd (ug/l)
lokalita 1	1	0,9196	0,177	35,45	79,66	25,29	0,448
lokalita 1	2	0,717	0,131	22	43,61	20,54	0,329
lokalita 1	3	1,3823	0,25	72,48	142,83	64,07	1,087
lokalita 1	4	1,2298	0,231	64,45	137,32	54,35	0,984
lokalita 1	5	1,1698	0,202	60,38	76,31	42,47	0,656
lokalita 2	6	0,4456	0,134	9,19	10,75	7,38	0,142
lokalita 2	7	0,3603	0,144	9,81	9,61	5,93	0,174
lokalita 2	8	0,4798	0,161	13,36	12,77	6,88	0,263
lokalita 2	9	0,4491	0,149	10,65	12,8	6,69	0,41
lokalita 2	10	0,476	0,163	10,7	19,09	8,26	0,299

Tabulka č. 7 vyjadřuje přepočet naměřených jednotlivých hodnot těžkých kovů na mg.kg⁻¹.

Tab.č. 7 Přehled hodnot obsahů těžkých kovů extrahovaných z povrchu vzorků z vybraných lokalit vyjádřených v mg.kg⁻¹ suchého rostlinného materiálu (laboratorní analýza), vlastní zpracování.

lokalita	vz	Zn mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg
lokalita 1	1	8,607	0,234	0,0041	0,328	0,738	1,639
lokalita 1	2	15,32	0,438	0,007	0,47	0,932	2,799
lokalita 1	3	12,799	0,593	0,01	0,671	1,323	2,31
lokalita 1	4	8,759	0,387	0,007	0,459	0,978	1,645
lokalita 1	5	10,155	0,369	0,0057	0,524	0,662	1,753
lokalita 2	6	4,95	0,082	0,0015	0,102	0,199	1,488
lokalita 2	7	3,127	0,051	0,0015	0,085	0,083	1,25
lokalita 2	8	2,72	0,039	0,0014	0,076	0,072	0,912
lokalita 2	9	2,77	0,041	0,0025	0,066	0,079	0,919
lokalita 2	10	5,085	0,088	0,003	0,114	0,204	1,741

6.3 Statistická analýza rostlinných vzorků

Výsledky statistické analýzy měly porovnat vypočtené koncentrace těžkých kovů ve dvou lokalitách. Obě lokality jsou vysoce dopravně frekventované, neboť jsou součástí silniční páteřní komunikace I. třídy (I/13, E442) Karlovy Vary – Chomutov - Děčín. Jedna, v našem případě lokalita č. 2, měla z důvodu prací u silnice v době odběru vzorků sníženou rychlost na 50 km/h.

Porovnání koncentrace těžkých kovů ve dvou lokalitách bylo provedeno pomocí dvouvýběrového t-testu a Mann-Whitneyho testu. V případě, že pro dané porovnání bylo dle Shapiro-Wilkova testu možné předpokládat normální rozdělení, bylo o nulové hypotéze rozhodnuto na základě dvouvýběrového t-testu. V případě, že normální rozdělení nebylo možné předpokládat, bylo o nulové hypotéze rozhodnuto na základě Mann-Whitneyho testu. Porovnání byla doplněna grafy s průměry a směrodatnými odchylkami. Všechny výpočty byly provedeny v programu STATISTICA CZ 12, zvolená hladina významnosti činila 0,05.

Pro každý těžký kov byla formulována jedna dvojice hypotéz, vždy nulová a alternativní. V případě dvouvýběrového t-testu se porovnávají střední hodnoty, v případě Mann-Whitneyho testu populační mediány.

1H₀: Střední hodnoty koncentrace zinku v obou lokalitách jsou stejné.

1H_A: Střední hodnoty koncentrace zinku v obou lokalitách se liší.

2H₀: Střední hodnoty koncentrace chromu v obou lokalitách jsou stejné.

2H_A: Střední hodnoty koncentrace chromu v obou lokalitách se liší.

3H₀: Střední hodnoty koncentrace kadmia v obou lokalitách jsou stejné.

3H_A: Střední hodnoty koncentrace kadmia v obou lokalitách se liší.

4H₀: Střední hodnoty koncentrace niklu v obou lokalitách jsou stejné.

4H_A: Střední hodnoty koncentrace niklu v obou lokalitách se liší.

5H₀: Populační mediány koncentrace olova v obou lokalitách jsou stejné.

5H_A: Populační mediány koncentrace olova v obou lokalitách se liší.

6H₀: Střední hodnoty koncentrace mědi v obou lokalitách jsou stejné.

6H_A: Střední hodnoty koncentrace mědi v obou lokalitách se liší.

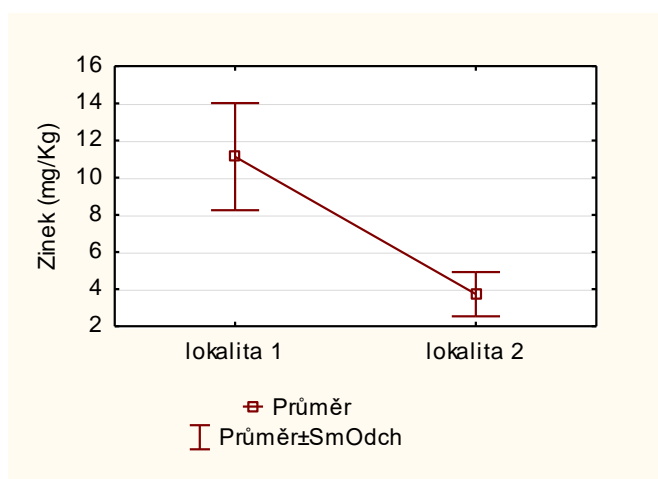
Výsledky Shapiro-Wilkova testu normality, výsledné p-hodnoty dvouvýběrových testů, průměry a směrodatné odchylky jsou pro všechny srovnávané skupiny hodnot uvedeny v následující tabulce.

Tab. č. 8 Výsledky Shapiro-Wilkova testu normality, výsledné p-hodnoty dvouvýběrových testů, průměry a odchylky sledovaných kovů. (vlastní zpracování)

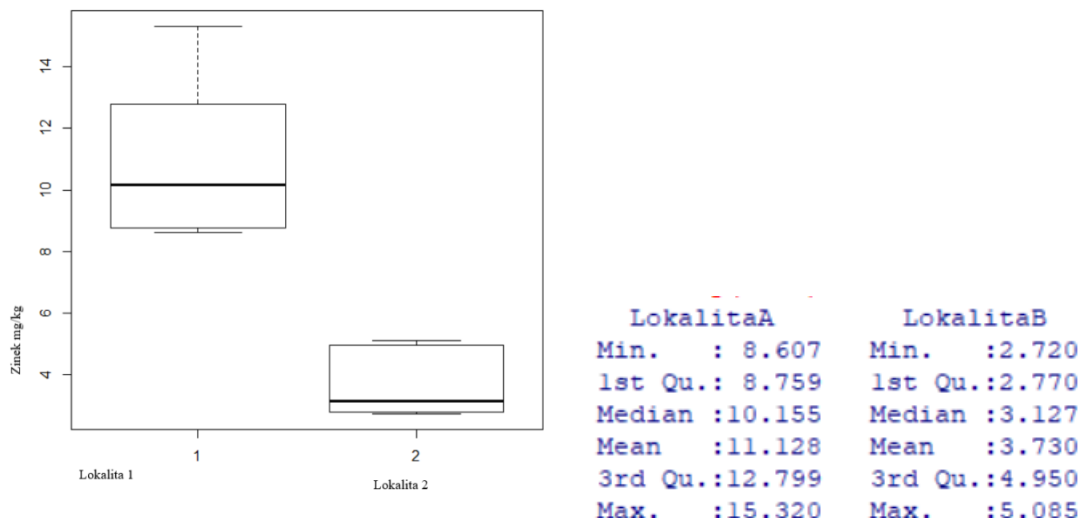
Dvouvýběrový t-test a Mann-Whitneyho test									
Prvek	lokalita 1		lokalita 2		S-W test p		t-test	M-W test	Rozhod. o H ₀
	Průměr	SmO.	Průměr	Smo.	Lok.1	Lok.2	p-hodnota	p-hodnota	
Zn	11,13	2,88	3,73	1,19	0,348	0,057	0,003	0,012	zamítáme
Cr	0,40	0,13	0,060	0,023	0,864	0,160	0,004	0,012	zamítáme
Cd	0,0068	0,0022	0,0020	0,0007	0,762	0,093	0,006	0,012	zamítáme
Ni	0,49	0,12	0,089	0,019	0,843	0,856	0,002	0,012	zamítáme
Pb	0,93	0,26	0,13	0,07	0,608	0,025	0,002	0,012	zamítáme
Cu	2,03	0,51	1,26	0,36	0,135	0,466	0,028	0,037	zamítáme

O nulové hypotéze pro olovo bylo rozhodnuto na základě Mann-Whitneyho testu (dle Shapiro-Wilkova testu nebylo předpokládáno normální rozdělení), u ostatních těžkých kovů na základě dvouvýběrového t-testu (normální rozdělení bylo možné dle Shapiro-Wilkova testu předpokládat). Všechny p-hodnoty byly nižší než 0,05, tj. všechny nulové hypotézy byly zamítnuty ve prospěch alternativních hypotéz. Na hladině významnosti 0,05 byla ve srovnání s lokalitou 2 v lokalitě 1 prokázána statisticky významně vyšší koncentrace zinku ($p=0,003$), chromu ($p=0,004$), kadmia ($p=0,006$), niklu ($p=0,002$), olova ($p=0,012$) a mědi ($p=0,028$).

Zinek mg/kg

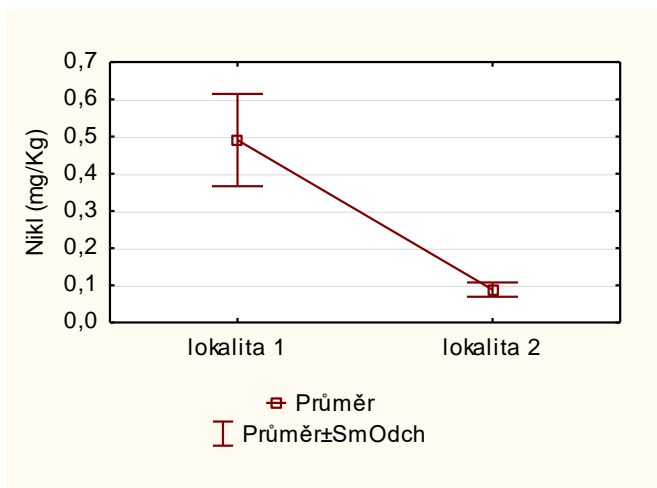


Obr. č. 15 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot zinku včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

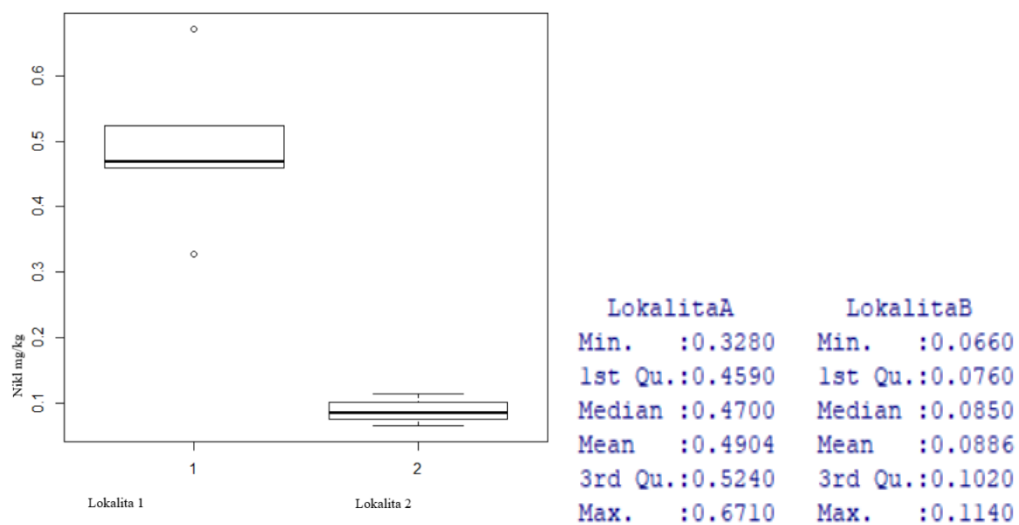


Obr. č. 16 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty zinku v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Nikl mg/kg

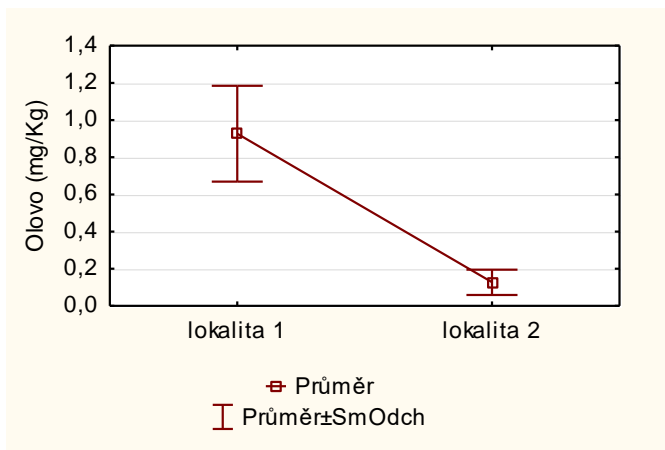


Obr. č. 17 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot niklu včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

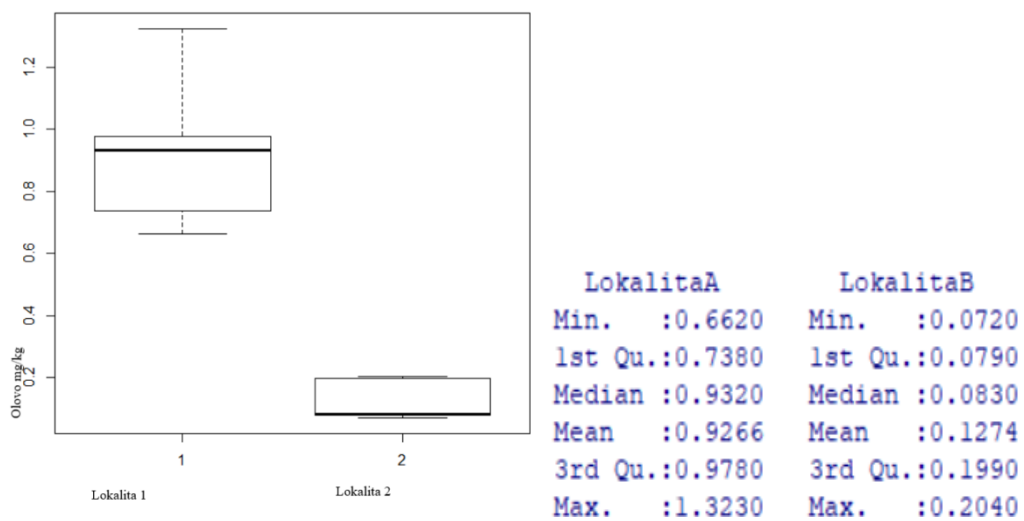


Obr. č. 18 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty niklu v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Olovo mg/kg

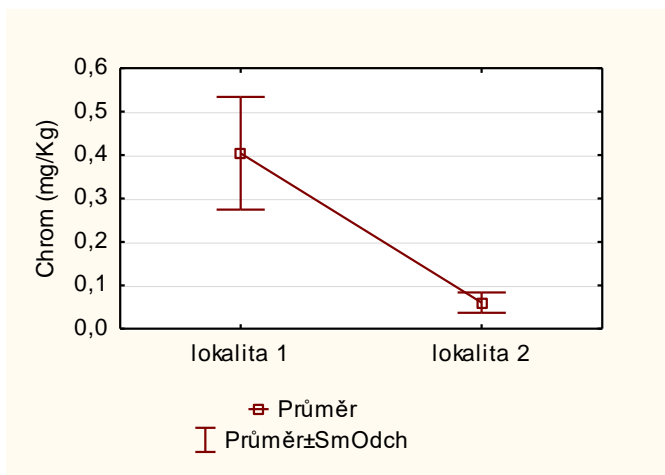


Obr. č. 19 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot olova včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

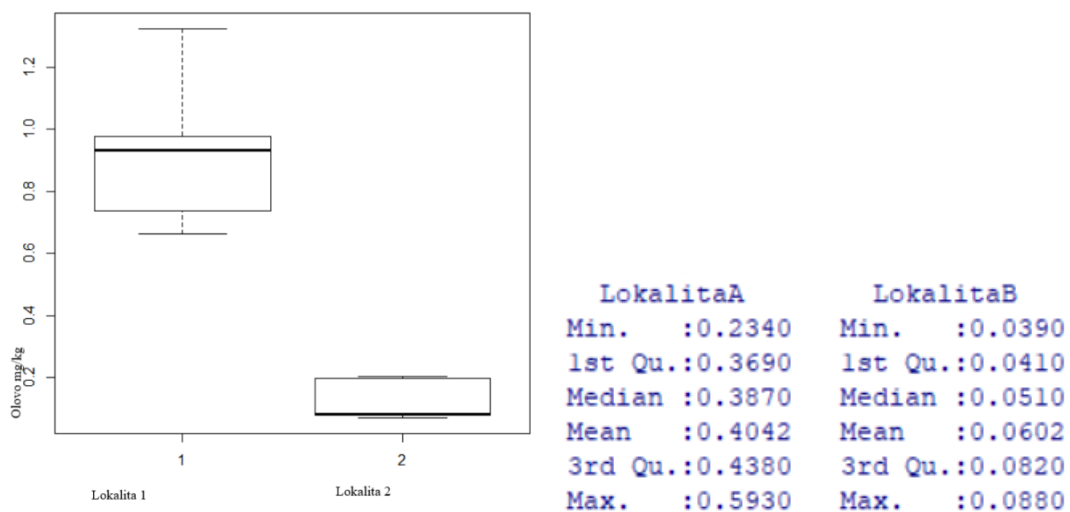


Obr. č. 20 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty olova v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Chrom mg/kg

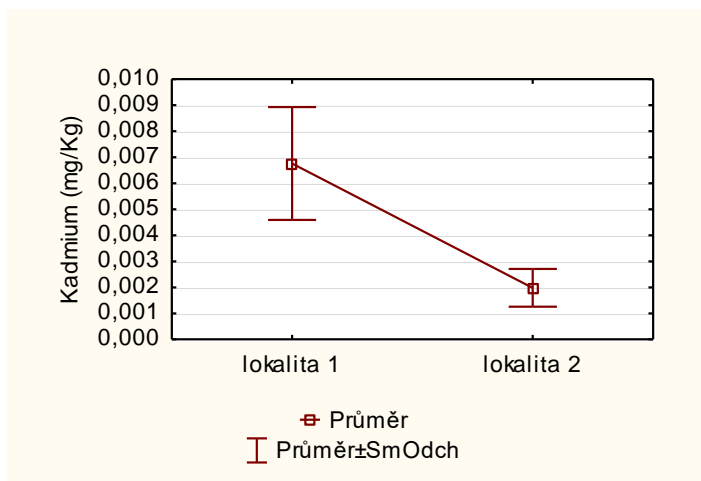


Obr. č. 21 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot chromu včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

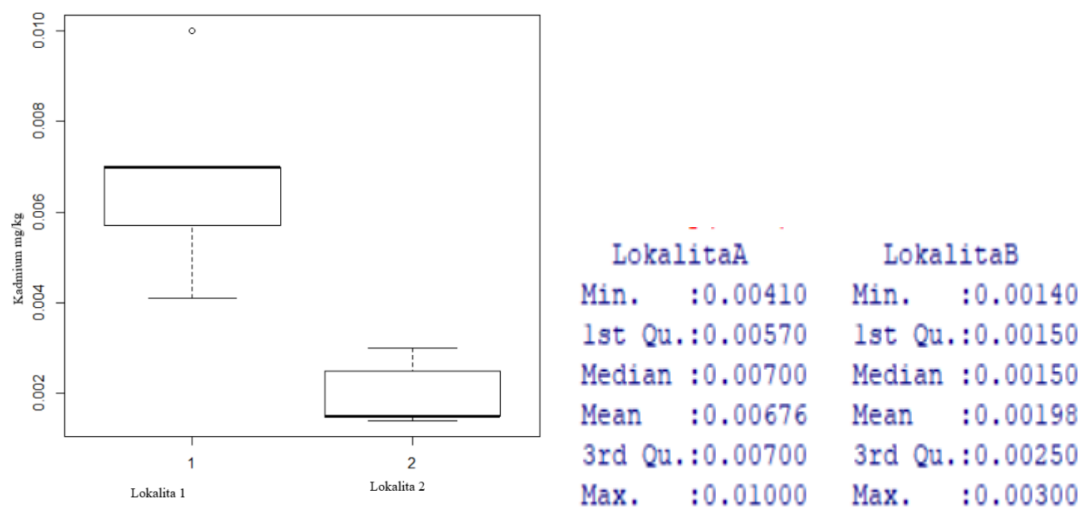


Obr. č. 22 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty chromu v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Kadmium mg/kg

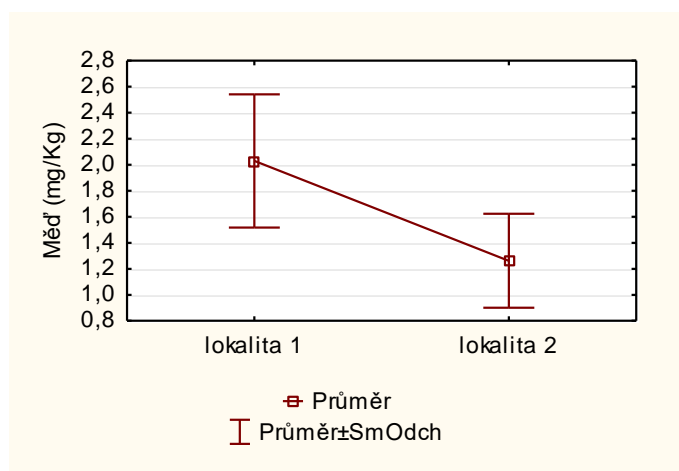


Obr. č. 23 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot kadmia včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

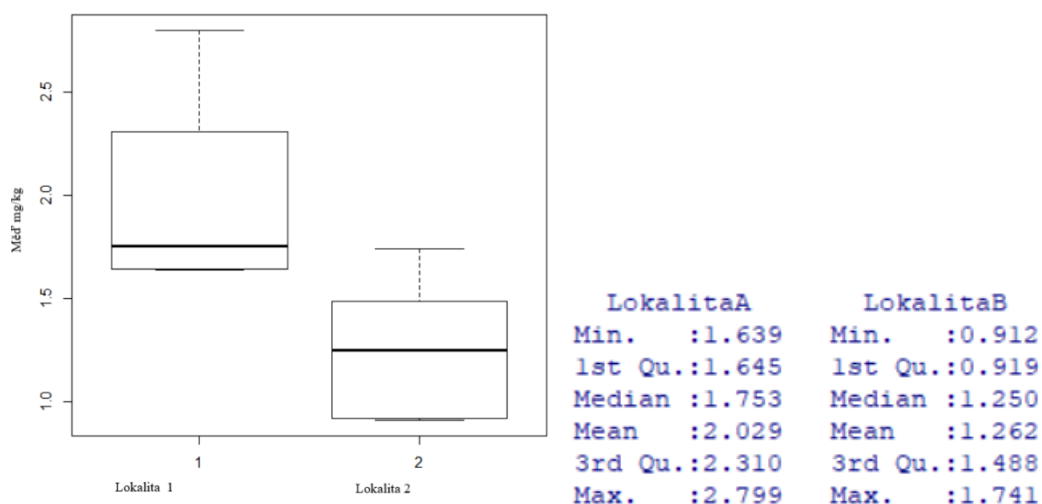


Obr. č. 24 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty kadmia v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Měď kg/mg



Obr. č. 25 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot mědi včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)



Obr. č. 26 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty mědi v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

7. DISKUZE

Tato diplomová práce si kladla za cíl porovnat imisní zatížení těžkých kovů na třtině křovištní rostoucí podél rychlostní komunikace v rámci dvou lokalit. Monitorovací odběrné lokality byly vybírány na základě blízkosti a typu znečištění. V lokalitě 1 se jedná o frekventovanou komunikaci s velkou hustotou provozu, s výskytem a frekvencí dopravních kongescí, jejíž okolní krajina je otevřená se zvýšeným prouděním vzduchu. Ve vzdálenosti 50 m od komunikace se nachází průmyslový objekt Úpravna uhlí Komořany. Oproti tomu poloha druhé lokality, která je také součástí této frekventované komunikace (viz obr. č. 8), byla zvolena v úseku s dočasným omezením rychlosti na 50 km/h, z důvodu výstavby silničního obchvatu. Okolní krajina je otevřená a zajišťuje tudíž stejné povětrnostní podmínky jako u lokality 1. Zdrojem znečištění pro tuto lokalitu může být železniční uzel, nacházející se po pravé straně komunikace.

Pro každý zvolený těžký kov byly stanoveny hypotézy vždy nulová a alternativní. V případě dvouvýběrového t-testu se porovnávaly střední hodnoty, v případě Mann-Whitneyho testu populační mediány. Pro prvky Cd, Cu, Ni, Zn a Cr byly tedy použity obecné hypotézy:

- ✓ H_0 = Střední hodnoty koncentrace kovu v obou lokalitách jsou stejné.
- ✓ H_1 = Střední hodnoty koncentrace kovu v obou lokalitách se liší.

A to z důvodu toho, že se u těchto těžkých kovů na základě dvouvýběrového t-testu dalo předpokládat normální rozdělení.

Pro olovo bylo o nulové hypotéze rozhodnuto na základě Mann-Whitneyho testu (dle Shapiro-Wilkova testu nebylo předpokládáno normální rozdělení). Jeho hypotézy tudíž zněly:

- ✓ H_0 = Populační mediány koncentrace olova v obou lokalitách jsou stejné.
- ✓ H_1 =Populační mediány koncentrace olova v obou lokalitách se liší.

Všechny p-hodnoty byly nižší než 0,05, tj. všechny nulové hypotézy byly zamítnuty ve prospěch alternativních hypotéz. Na hladině významnosti 0,05 byla ve srovnání s lokalitou 2 v lokalitě 1 prokázána statisticky významně vyšší koncentrace zinku ($p=0,003$), chromu ($p=0,004$), kadmia ($p=0,006$), niklu ($p=0,002$), olova ($p=0,012$) a mědi ($p=0,028$).

Lokalita 1 je tudíž prokazatelně více zatížena imisemi těžkých kovů, jež byly deponovány na listy rostlin. V úvahu můžeme vzít vliv automobilové dopravy, ale také znečišťování z Úpravny uhlí Komořany. Je také dokázána a v mnoha studiích zpracována závislost rychlosti na množství spalin vypouštěných automobily do ovzduší, kde vyšší rychlost není úměrná vyššímu spalování škodlivin, naopak vyšší emise vznikají při popojíždění a následné akceleraci vozidel. (Hromádko, 2012). V lokalitě 2 probíhalo v době odběru dopravní omezení, zde by tedy měly být hodnoty vyšší, a to na základě vzniku emisí při popojíždění a následné akceleraci vozidel. Lze tedy odvodit, že na krátkodobou depozici těžkých kovů má vliv více faktorů, jimiž jsou nejen automobilová doprava, ale i okolní zdroje znečištění, povětrnostní podmínky a v neposlední řadě i vegetační období zvolených travin.

8. ZÁVĚR

Jak již zmiňujeme v předchozí části této diplomové práce, je tato zaměřena na porovnání koncentrací těžkých kovů odebraných na rostlinných vzorcích ve dvou monitorovaných odběrových oblastech, které se po laboratorním zpracování statisticky vyhodnotily. Z výsledků této práce, kdy byla u všech sledovaných těžkých kovů vyvrácena nulová hypotéza H_0 =hodnoty koncentrace kovu v obou lokalitách jsou stejné, je zřejmé, že monitorovaná oblast č. 1 má oproti oblasti č. 2 vyšší obsah koncentrace všech posuzovaných těžkých kovů. Zdrojem znečištění může být automobilová doprava a v případě lokality 1 i zdroje průmyslového znečištění. V každé lokalitě bylo odebráno pouze 5 vzorků rostlinného materiálu, což je ze statistického hlediska velmi malý vzorek, návrhem je alespoň 20 vzorků. Výsledky této práce by mohly do budoucna posloužit jako podklad pro dlouhodobý monitoring těžkých kovů podél výběrových lokalit, ale i obecně podél jakékoliv komunikace. Jelikož odběr rostlinného materiálu představuje krátkodobou depozici těžkých kovů, bylo by vhodné doplnit monitorování i o půdní vzorky v rámci dlouhodobé depozice těžkých kovů, která je z hlediska tvorby návrhových opatření důležitější. Zásadním zlepšením pro kontaminaci rostlin podél komunikací by bylo zlepšení infrastruktury ve formě obchvatů a plynulého silničního provozu, čímž se sníží vznik emisí při popojíždění a následné akceleraci vozidel.

9. PŘEHLED LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

9.1 Přehled literatury

- ARGAWAL S.K., 2009: *Heavy Metal Pollution*. APH Publishing Corporation, New Delhi
- ATHAR M., VOHORA S. B., 1995: *Heavy Metals Pollution*. APH Publishing Corporation, New Delhi
- BAREK J., OPEKAR F., ŠTULÍK J., 2005: *Elektroanalytická chemie*. Nakladatelství Karolinum, Praha
- BOUBEL W. R. A KOL., 1994: *Fundamentals of air pollution*. Academic Press, London
- BRADL H. B., 2005: *Heavy metals in the environment*. Elsevier LTD, London
- BRANIŠ M., HUNOVÁ I., 2016: *Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší*. Nakladatelství Karolinum, Praha
- CENIA, 2005: *Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2005*. Ministerstvo životního prostředí, Praha
- CENIA, 2018: *Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2015*. Ministerstvo životního prostředí, Praha
- ČERNOHORSKÝ T., JANDERA P., 1997: *Atomová spektroskopie*. 1. Vydání. Univerzita Pardubice, Pardubice
- DOČEKAL B., 2003: *Sborník. Atomová absorpční spektrometrie*. ISBN 80- 86380-16- 5
- DUFEK J., HUZLÍK J., ADAMEC V., 2006: *Metodika stanovení emisí látek znečišťujících ovzduší z dopravy*. CDV, Brno
- DUSCAY L., 2011 *Obsah chlorofylu, kadmia a zinku v listoch slnečnice v podmienkach Cd a Zn stresu*. Chem Listy 105:269–272
- FIALA J., OSTATNICKÁ J., 1995–2003: *Znečištění ovzduší na území České republiky*. ČHMÚ, Praha

- GUPTA N., RAM H., KUMAR B., 2016: *Mechanism of Zinc absorption in plants: uptake, transport, translocation and accumulation*. Rev Environ Sci Biotechnol 15:89–109
- HEIJ G.J., ERISMAN J.W., 1997: *Acid Atmospheric Deposition and its Effects on Terrestrial Ecosystems in The Netherlands, The Third and Final Phase (1991-1995)*. Elsevier Science B.V., Amsterdam
- HEMERKA J., VYBÍRAL P., 2010: *Ochrana ovzduší*. Fakulta strojní ČVUT, Praha
- HERČÍK, M., LAPČÍK, V., OBROUČKA, K., 1995: *Ochrana životního prostředí pro inženýrské studium*. Vysoká škola báňská, Ostrava
- HROMÁDKO J., 2012: *Speciální spalovací motory a alternativní pohony*. Grada Publishing, a. s., Praha
- HROMÁDKO J., HROMÁDKO J., HONIG V., MILER P., 2001: *Spalovací motory*. Grada Publishing, a. s., Praha
- HŮNOVÁ I., JANOUŠKOVÁ S., 2004: *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*. Nakladatelství Karolinum, Praha
- KANICKÝ V., OTRUBA V., SOMMER L., TOMAN J., 1992: *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Academia, Praha
- KOMÁREK J., 2000: *Atomová absorpční spektrometrie*. Masarykova Univerzita, Brno
- KROFTA J. A KOL. 1997: *Atomová absorpční spektrometrie*. VŠCHT, Praha
- LAJUNEN L. H. J., PERÄMÄKI P., 2004: *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. 2. vydání, Londýn. Royal Society of Chemistry.
- MATTI MARICQ M., 2007: *Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines*. Journal of aerosol Science 38, 1079-1118 pp.
- MIHALJEVIČ M., STRNAD L., ŠEBEK O., 2004: *Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii*. Chemické Listy. roč. 98, 123-130
- MOLDAN B., 2009: *Podmaněná planeta*. Nakladatelství Karolinum, Praha

- NÁTR L., 2006: *Země jako skleník. Proč se bát CO₂*. Nakladatelství Academia, Praha
- NEUŽIL V., 1991: *Znečišťování ovzduší*. Ca Publishing. Sdružení Koneko, Vuste apis, Praha
- DĚDINA J., A KOLEKTIV., 1987: *Vybrané metody analytické atomové spektrometrie*. Praha
- EBDON E.H., EVANS A., FISHER S., HILL J., 2008: *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*. New York: Wiley & Sons
- GAŽO J., 1974: *Všeobecná a anorganická chemia*. 1. vydání. Alfa, Bratislava
- HOLLEMAN A. F., WIBERG E., 2001: *Inorganic Chemistry*. 1. anglické vydání. San Diego: Academic Press Inc
- PHALEN R.F., PHALEN R.N., 2013: *Introduction to Air Pollution Science: A Public Health Perspective*. Burlington. Jones & Bartlett Learning. Str. 89–129
- PULLES T., DENIER VAN DER GON H., APPELMAN W., VERHEUI M., 2012: *Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles*. Atmospheric Environment
- SCHINNER B., SONNLEITNER R., 1997: *Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik Band IV. Anorganische Schadstoffe*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- SCHLEMMER G., RADZIUK B., 1999: *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Laboratory Guide*. Springer, Basel
- SIGEL A., SIGEL H., SIGEL R., 2005: *Metal Ions in Biological Systems, Volume 44: Biogeochemistry, Availability, and Transport of Metal in the Environment*. CRC Press, Boca Raton
- SKÁCEL F., TEKÁČ V., 2007: *Podklady pro Ministerstvo životního prostředí k provádění Protokolu p PRTR. Přehled metod měření a identifikace látek sledovaných podle protokolu o registrech úniku a přenosu znečišťujících látek v únicích do ovzduší*. VŠCHT. MŽP. Praha
- STUŽKA V., 2000: *Analytická atomová optická spektrometrie*. Univerzita Palackého, Olomouc

ŠUTA M., 2010: *Účinky výfukových plynů automobilů na lidské zdraví*. ZO ČSOP Veronica, Brno

VACHOVÁ P., VACH M., NAJNAROVÁ E., 2017: *Using expansive grasses for monitoring heavy metal pollution in the vicinity of roads*. *Environmental Pollution*. roč. 2017, č. 229, s. 94-101)

VOLF R., KARLÍK M., 1993: *Elektroanalytické metody*. VŠCHT, Praha

WELZ B., STERLING M., 2008: *Atomic Absorption Spektrometry*. Weinheim: Wiley

WHO., 1996: *Trace elements in human nutrition and health*. World Health Organisation, Geneva

ZEMAN J., 2005: *Emisní náročnost v české dopravě*. Nakladatelství Karolinum, Praha.

9.2 Internetové zdroje

ČHMÚ., 2017: *Tabelární ročenky*. Most. online: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/tab_roc_CZ.html, cit. 9.3.2019

MŽP ČR., 2017: *Kraje s překročenými emisními limity 2017*. online <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/ozko/17nadlimit/17nadlimit.html>, cit. 2.3.2019.

MŽP ČR., 2017: https://www.mzp.cz/cz/zpravy_zivotni_prostredi_kraje_2017, cit. 9.3.2019

SCHALLEROVÁ E., 2007: *Polétavý prach-neviditelná hrozba*. In: *Hluk emise*. online: <http://hluk.eps.cz/hluk/emise/poletavy-prach-%E2%80%93-neviditelnahrozba/>, cit. 10.10.2018

VÚVR., 2010 Praha: *Monitoring emisí*. online: <https://sites.google.com/a/eto.vurv.cz/monitoring-imisi/monitoring-imisi/vyzkumna-zprava/2-atmosfericka-depozice-a-vliv-imisi-na-zemedelskou-vyrobu/2-7-emise-imise-a-depozice>, cit. 9.3.2019.

ISSaR., 2019: *Emise těžkých kovů*. <https://issar.cenia.cz/prehled-klicovych-indikatoru-podle-hlavnich-temat/02-ovzdusi/02-emise-tezkych-kovu/> cit.10.2.2019

HERBÁŘ WENDYS., 2015: <http://botanika.wendys.cz/index.php/14-herbar-rostlin/727-calamagrostis-epigejos-trtina-krovistni> cit. 6.10.2018

PETRLÍK J., PŘIBYLOVÁ J., VÁLEK P., 2003: *Karcinogenní látky*. <https://arnika.org> cit. 15.3.2019

9.3 Legislativa

Zákon č. 201/1012 Sb., o ochraně ovzduší.

Příloha č. 1 vyhlášky č. 356/2002 Sb. Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování.

Zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů.

9.4 Seznam obrázků

Obr. č. 1 Schéma rozdělení celkové atmosférické depozice. (Braníš et Hůnová, 2016)

Obr. č. 2 Oblasti kraje s překročenými imisními limity pro ochranu zdraví bez zahrnutí přízemního ozonu, Ústecký kraj 2017 (ČHMÚ)

Obr. č. 3 Oblasti kraje s překročenými imisními limity pro ochranu zdraví se zahrnutím přízemního ozonu, 2017, Ústecký kraj 2017 (ČHMÚ)

Obr. č. 4 Zdravotní rizika spojená s prachovými částicemi (Phalen et Phalen, 2013)

Obr. č. 5 Odběr vzorků v lokalitě č.2 (vlastní zpracování)

Obr. č. 6 Odběr vzorků v lokalitě č.1 (vlastní zpracování)

Obr. č. 7 Zobrazení odběrových lokalit. Zdroj mapy.cz (vlastní zpracování)

Obr. č. 8 a 9 třtina křovištní (Calamagrostis epigejos). Zdroj:www Biolib.cz

Obr. č. 10 schéma atomové absorpční spektrometrie (vlastní zpracování)

Obr.č. 11 Výbojka s dutou katodou (CMSImages, 2018)

Obr. č. 12 Bezelektrodová výbojka (Metody spektrální,2015)

Obr. č. 13 Pomůcky pro odběr vzorků travin. (vlastní zpracování)

Obr. č. 14 Vlastní laboratorní zpracování. (vlastní zpracování)

Obr. č. 15 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot zinku včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

Obr. č. 16 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty zinku v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Obr. č. 17 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot niklu včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

Obr. č. 18 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty niklu v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Obr. č. 19 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot olova včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

Obr. č. 20 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty olova v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Obr. č. 21 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot chromu včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

Obr. č. 22 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty chromu v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Obr. č. 23 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot kadmia včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

Obr. č. 24 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty kadmia v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

Obr. č. 25 Grafické znázornění průměrů naměřených hodnot mědi včetně směrodatných odchylek. (vlastní zpracování)

Obr. č. 26 Krabicový graf znázorňující naměřené hodnoty mědi v obou lokalitách. (vlastní zpracování)

9.5 Seznam tabulek

Tab. č. 1 typické koncentrační rozsahy vybraných prvků (Braniš et Hůnová, 2009)

Tab. č. 2 Imisní limity vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a maximální počet jejich překročení (Příloha č. 1 k zákonu č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší v platném znění), (vlastní zpracování)

Tab. č. 3 Vývoj emisí těžkých plynů 1999-2015. (ISSaR, 2019), (vlastní zpracování)

Tab. č. 4 Klady a zápory ETA-AAS a FA AAS. (vlastní zpracování)

Tab. č. 5 Hodnoty vlhkosti rostlinného vzorku. (laboratorní analýza), (vlastní zpracování)

Tab. č. 6 Přehled naměřených hodnot koncentrací těžkých kovů v extraktech z povrchu vzorků z vybraných lokalit. (laboratorní analýza), vlastní zpracování.

Tab. č. 7 Přehled hodnot obsahů těžkých kovů extrahovaných z povrchu vzorků z vybraných lokalit vyjádřených v mg.kg-1 suchého rostlinného materiálu (laboratorní analýza), vlastní zpracování.

Tab. č. 8 Výsledky Shapiro-Wilkova testu normality, výsledné p-hodnoty dvouvýběrových testů, průměry a odchylky sledovaných kovů. (vlastní zpracování)

10. PŘÍLOHA Č. 1

Fotodokumentace odběru vzorků







