

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ A ENVIROMENTÁLNÍHO
MODELOVÁNÍ



TĚŽKÉ KOVY V ŘECE OHŘI
ÚSEK HOHENBERG AN EGER – SOKOLOV

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Mgr. MAREK VACH, Ph.D.
BAKALANT: LADISLAV LOKAJÍČEK

2017



Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Autor práce: Ladislav Lokajíček

Studijní program: Krajinářství

Obor: Územní technická a správní služba

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

Garantující pracoviště: Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Jazyk práce: Čeština

Název práce: **Těžké kovy v řece Ohři, úsek Hohenberger an der Eger - Sokolov**

Název anglicky: **Heavy metals in the river Ohre stretch Hohenberg an der Eger - Sokolov**

Cíle práce: Cílem práce je určit obsah těžkých kovů (mědi, olova, kadmia, selenu, thalia, kobaltu, niklu, chromu a rtuti) v řece Ohři v úseku Hohenberg an der Eger-Sokolov. Je uvedena charakteristika těžkých kovů a jejich dopad na životní prostředí a zdraví člověka. Zároveň je popsána metodika sběru vzorků, jejich vyhodnocení a zpracování výsledků. Na závěr jsou výsledky porovnány s výsledky podobných měření z let minulých.

Metodika: Práce se člení na práci v terénu, měření v laboratoři, zpracování výsledků a jejich vyhodnocení. Počet odběrných míst je 18. Určeny jsou za většinou přítoků Ohře, před a za městem Cheb a Sokolov. Měření obsahu těžkých kovů je provedeno laboratorně pomocí metody rozpouštění (stripping) voltametrií dle TNV 75 7389. Výsledky jsou zpracovány a vyhodnoceny analyzátelem a počítačovým softwarem.

Doporučený rozsah práce: 35 stran textu

Klíčová slova: Těžké kovy, rozpouštěcí voltametrie, chemismus Ohře

Doporučené zdroje informací:

1. Cibulka J. (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfé., Academia Praha.
2. Fergusson J.E. (1990): The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, Oxford.
3. Kafka Z., Punčochářová J. (1998): EKO(5), 15.
4. Kafka Z., Punčochářová J. (2002): Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96, str. 611 - 617.
5. Kunzová E., Menšík L., Haberle J., Čermák P., Hagen E., Schilling B. (2015): Kontaminanty v životním prostředí v povodí řeky Eger - Ohře. Vyd. 1.
6. Kunzová E. Sáňka M., Menšík L. (2014): Metodika projektu „Kontaminanty v životním prostředí řeky Eger - Ohře“. VÚRV Praha. 15 s.
7. Veena B., Radhakrishnan C.K., Chacko J. (1997): Heavy metal induced biochemical effects in an estuarine teleost. Indian Journal of Marine Sciences, 26, 74 - 78.

Předběžný termín obhajoby: 2016/17 LS - FŽP

Elektronicky schváleno: 16. 3. 2016
prof. Ing. Pavel Pech, CSc.
Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno: 17. 3. 2016
prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.
Děkan

Prohlášení:

„Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením doc. Mgr. Marka Vacha, Ph.D. a použil jsem pouze podklady uvedené v seznamu literatury“.

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

V Praze dne

Podpis

Poděkování:

Rád bych tímto poděkoval všem, kteří mi pomáhali se vznikem této práce.
Doc. Mgr. Marku Vachovi, Ph.D. za odborné vedení a Ing. Lucii Součkové
za laboratorní analýzu. Rád bych také poděkoval mé rodině za podporu a za pochopení.

Abstrakt

Cílem této práce je stanovení obsahu těžkých kovů (měď, olovo, kadmium, thalium, selen, kobalt, nikl, chrom, a rtuť) v řece Ohři, v úseku Hohenberg an der Eger - Sokolov. Popsat vlastnosti těžkých kovů a jejich dopad na životní prostředí a lidské zdraví. Zároveň je popsána metodika odběru vzorků, jejich vyhodnocení a zpracování výsledků. Na závěr jsou výsledky porovnány s výsledky podobného měření z let minulých.

Klíčová slova

těžké kovy, atomová absorpční spektrometrie (AAS), chemismus Ohře

Abstrakt

The aim of the work is to determine the content of heavy metals (copper, lead, cadmium, thallium, selenium, cobalt, nickel, chromium, and mercury) in the river Ohre River in a section of the Hohenberg an der Eger-Sokolov. Shows the characteristics of heavy metals and their impact on the environment and human health. At the same time the methodology of collection of samples is described, their evaluation and processing of the results. In conclusion, the results are compared with the results of similar measurements from years past.

Key words

heavy metals, atomic absorption spectrometry (AAS), chemistry Eger

Obsah

1. Úvod	1
2. Cíle práce	1
3. Teoretická část	1
3.1 Chemismus suchozemských povrchových vod	2
3.2 Těžké kovy ve vodě a sedimentech	4
3.2.1 Vstup těžkých kovů do vod	4
3.2.2 Transport látek ve vodě	5
3.2.3 Mobilita těžkých kovů ve vodě	5
3.3 Zinek	6
3.4 Měď	6
3.5 Nikl	7
3.6 Olovo	7
3.7 Kadmium	8
4. Charakteristika Ohře	9
4.1 Povodí Ohře	9
4.2 Geologické poměry	10
4.3 Klimatické podmínky	12
5. Metodika	13
5.1 Odběrové lokality	14
5.2 Odběr a úprava vzorků	15
5.2.1 Způsob odběru vzorků	15
5.2.3 Doprava a skladování vzorků	16
5.3 Analýza vzorků a metody	17
5.4 Metoda AAS	17
5.4.1 Princip metody	18

5.4.2	Zdroj záření	19
5.4.3	Plamenová AAS (FAAS)	19
5.4.4	Elektrotermická atomizace	20
5.4.5	Monochromátor	20
5.4.6	Detektor	20
5.5	Měřicí přístroje	21
6.	Výsledky práce a diskuse	23
7.	Závěr	29
8.	Seznam literatury	30
9.	Přílohy	34

1. Úvod

Voda je nezastupitelná pro naši existenci a proto se klade na její kvalitu v posledních desetiletích veliký důraz. Kontaminace vod těžkými kovy představuje v současnosti jeden z problémů, které se týkají znečištění životního prostředí. V této práci je věnována pozornost výskytu těžkých kovů na jednom z úseků vodního toku Ohře.

Těžké kovy mají původ v matečné hornině, jejímž zvětráváním a dalšími přirozenými geologickými procesy se šíří a dostávají do ovzduší, půd i vod. V malých koncentracích jsou běžnou součástí životního prostředí. Jejich nebezpečná koncentrace a akumulace v přírodě je způsobena antropogenní činností. K nebezpečnému znečištění životního prostředí těžkými kovy dochází především vlivem antropogenní činností, tj. průmyslu a těžby, spalovacími procesy a zemědělskou činností. V přírodě dochází k akumulaci těžkých kovů a stávají se součástí potravních řetězců. Jedná se tak o látky velmi rizikové pro zdraví člověka, ale i všech živých organismů. Každý jednotlivý prvek má v různém množství různý vliv na lidský organismus, často se zhoubným účinkem. Stále nejsou známy všechny dopady těchto látek na lidské zdraví, proto se této problematice věnuje široká pozornost.

2. Cíle práce

Cílem této práce je zjistit a vyhodnotit obsah těžkých kovů (zinek, měď, nikl, olovo, kadmium) v řece Ohři v úseku Hohenberg an der Eger - Sokolov. Charakterizovat jednotlivé prvky a jejich dopad na životní prostředí a zdraví člověka. Popsat metodiku sběru vzorků, jejich vyhodnocení a zpracovat výsledky měření.

3. Teoretická část

Voda tvoří hlavní transportní médium látek na zemském povrchu. Globální hydrologický cyklus je nejmohutnějším z přirozených koloběhů látek, při kterém prohází cca 500 000 km³ vody. (http://fzp.czu.cz/~vachm/che_pro/ch_hydro.html).

Zjištění obsahu kovů v půdě, vodě, ovzduší a biologických materiálech je složeno z několika následných kroků. Na počátku je třeba sestavit plán odběrů vzorků.

Vzorky se odebírají vhodnou vzorkovací metodou a po převozu do laboratoře se dále zpracovávají. Ve vzorcích vody lze kovy stanovit přímo některou z instrumentálních metod nebo je nutné ještě předem provést zakoncentrování analytu ve vzorku. (Popl, Fährlich, 1999). Definice prvků, označovaných jako těžké kovy, není v literatuře jednotná. Existuje mnoho různých definic. Některé vyčleňují těžké kovy podle hustoty, protonového čísla, atomové hmotnosti nebo podle jejich toxicity. Nejčastěji jsou jako těžké kovy označovány prvky, jejichž hustota je větší než 5 g.cm^{-3} . Jedná se o prvky: La, Ce, Pr, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te, Tb, Be. Některé kovy mají účinky podobné, ale jejich hustota je menší (Al, Se). (Adriano, 1986). Proto se někdy používá místo označení těžké kovy označení kovy toxické. Tato práce je zaměřena pouze na pět chemických prvků z této veliké skupiny.

3.1 Chemismus suchozemských povrchových vod

Voda, která se vyskytuje v přirozeném prostředí, není chemicky čistou látkou, ale vždy obsahuje rozpuštěné plyny a rozpuštěné a nerozpuštěné anorganické a organické látky. Složení kontinentálních povrchových vod je ovlivněno geologickou skladbou podloží složením dnových sedimentů, hydrologicko-klimatickými poměry (srážkovými, teplotními poměry, ročním obdobím a dálkovým transportem škodlivin), půdně - botanickými poměry (zalesněním, druhem půd), antropogenní činností (průmyslem, zemědělstvím, komunálními odpady) a přírodním podzemních vod.

(<http://ravz.cfme.net/ravz/water-chemistry.aspx>). Podle ovlivnění kvality povrchových vod lze znečišťující látky rozdělit do 4 skupin:

- látky působící přímo toxicky
- látky ovlivňující kyslíkovou bilanci toku
- látky způsobující organoleptické závady
- inertní látky (Pitter, 2009)

U většiny povrchových vod je chemické složení ovlivněno antropogenní kontaminací. Tu dělíme na kontaminaci přímou a nepřímou. Přímá spočívá ve vstupu znečišťujících látek, včetně toxických z procesů antropogenních. U nepřímé kontaminace vstupují látky (toxické prvky) z horninového podloží v důsledku antropogenně ovlivněných podmínek (pH, Eh roztoku). Většina anorganických kontaminantů, především těžkých kovů, je vázána v tuhé fázi. Distribuce prvků je určována stejnými faktory, jako v půdním prostředí. Procentuální podíl prvku vázaného na tuhé částice je charakterizován prostřednictvím DTI (dissolved transport index, procentuální podíl prvku). Prvky jsou seřazeny podle hodnot DTI v %, viz. obr. č.1.

DTI (%)	P r v e k
90 - 50	Br, I, Se, Cl, Ca, Na, Sr
50 - 10	Li, N, Sb, As, Mg, B, Mo, F, Cu, Zn, Ba, K
10 - 1	P, Ni, Si, Rb, U, Co, Mn, Cr, Th, Pb, V, Cs
1 - 0,1	Ga, Tm, Lu, Gd, Ti, Er, Nd, Ho, La, Sm, Tb, Yb, Fe, Eu, Ce, Pr, Al

Tab. č.1: Hodnoty DTI (Martin, Maybeck, 1979)

Z tabulky je patrné, že DTI těžkých kovů, kterými se tato práce zabývá je od 0,1% - 50%. Nejmenší procentuální podíl vazby na tuhé částice má hliník (0,1 – 1%), následuje olovo a nikl (1 – 10%). DTI zinku a mědi je nejvyšší (10 – 50%). Kadmium, které je součástí měření, není v tabulce zastoupeno. Podíl prvků v roztoku stoupá v souvislosti s nedostatkem tuhé fáze a komplexujících látek. Nejcitlivějším indikátorem kontaminace vodních toků těžkými kovy (toxickými prvky) je sediment. Pro vymezení míry kontaminace sedimentu je zaveden **faktor obohacení (EF, enrichment factor)**. EF vyjadřuje kontaminaci samotnou, kdy vliv horniny na složení sedimentu je eliminován. (http://fzp.czu.cz/~vachm/che_pro/ch_hydro.html). EF je vyjádřen vztahem:

$$EF = ([M]_{\text{sed}} \cdot [Sc]_{\text{hor}}) / ([M]_{\text{hor}} \cdot [Sc]_{\text{sed}})$$

[M]_{sed} a [M]_{hor} jsou koncentrace prvku v sedimentu, resp. v hornině a [Sc]_{sed} a [Sc]_{hor} jsou tyto koncentrace pro scandium jako typický prvek s minimálním rozsahem antropogenní mobilizace. Formy výskytu (sloučeniny) prvků ve vodném prostředí jsou determinovány především **pH hodnotou a redox potenciálem - Eh** tohoto prostředí.

3.2 Těžké kovy ve vodě a sedimentech

Voda má díky své struktuře a schopnosti tvořit vodíkové můstky řadu specifických vlastností. Díky vysoké tepelné kapacitě dochází k tzv. termálnímu rozvrstvení. Voda zůstává v jednotlivých vrstvách o určité teplotě a nemísí se. Tyto vrstvy potom mají rozdílné chemické vlastnosti. Horní vrstva je díky světlu a řasám obvykle dostatečně nasycena kyslíkem, je tedy aerobní. Spodní vrstvy bývají anaerobní. Většina látek proto zůstává ve spodní vrstvě, zatímco v horní vrstvě zůstávají jen ty látky, které se váží na organickou hmotu. S reakcemi a ukládáním těžkých kovů a ostatních sloučenin obecně souvisí alkalita a acidita vody a oxidačně – redukční potenciál vody. (Tomašík, 2010). Ve vzorcích vod jsou toxické prvky přítomny v různých formách. Jednak ve formě kapalné, jednak vázané v tuhých suspendovaných částicích. (Merian et. al., 1991).

3.2.1 Vstup těžkých kovů do vod

Těžké kovy se do vod dostávají nejčastěji výplachem z půd, dále erozí činností a přímým spadem z atmosféry. Do řek se těžké kovy dostávají ve formě rozpuštěných sloučenin ve vodě nebo jsou vázány na povrch pevné látky. Ty jsou potom vodou unášeny. Kovy se většinou váží na organický materiál. Schopnost prvků vystupovat z půd do povrchových vod souvisí hlavně s rozpustností kovu ve vodě. Chemismus vody je přitom nejvíce ovlivněn horninami, se kterými je voda ve styku. Tyto horniny tak ovlivňují konečnou mineralizaci vody. Dále záleží také na typu půdy, ze které má být kov vyplaven a vlastnostech daných kovů. Obecně se z půd do vod dobře vyplavují hlavně Cd, Zn, Cu, Cr, Ni. Za přirozených podmínek bývá ve vodě asi 4krát méně látek nerozpustných než rozpustných. (Beneš, 1994).

3.2.2 Transport látek ve vodě

Málo reakcí ve vodě probíhá v roztoku, k většině jich dochází při interakci látek rozpuštěných ve vodě s tuhou fází. Velká část látek je ve vodě přenášena ve formě suspenzí velmi malých částic rozptýlených ve vodě. Část nebezpečných látek se ukládá v sedimentech. Odsud mohou být postupně uvolněny, a tak způsobovat znečištění. V sedimentech na dně vod se váže velké množství různých chemických látek a dochází v nich k mnoha biologickým a chemickým procesům. V sedimentech jsou také přítomny anaerobní bakterie, které zpracovávají organickou hmotu a produkují nejen metan, oxid uhličitý a sulfan, ale jsou schopny z anorganického substrátu vytvořit metylované organokovové sloučeniny. Toto je nebezpečné hlavně z toho důvodu, že sedimenty jsou místem akumulace velkého množství organických a anorganických sloučenin těžkých kovů. Těžké kovy ve vodě mají organoleptické vlastnosti, to znamená, že přítomnost těžkých kovů ve vodě obvykle postihuje chuť a vzhled vody. Závažným problémem je, že těžké kovy mohou i ve velmi malých koncentracích kriticky ovlivnit stabilitu vodního ekosystému. Mají také schopnost se ve vodě ukládat do živých organismů. (Tomašík, 2010). K rozdělení sloučenin těžkých kovů ve vodách je důležitá podobnost vlastností těchto sloučenin s vlastnostmi vody. Hlavní úlohu pak hrají chemické a makrobiologické vlastnosti vody. Z chemických vlastností je nejdůležitější hodnota pH . Mezi další důležité vlastnosti vody patří množství rozpuštěného kyslíku, uhlíku a dalších sloučenin, redoxní podmínky a teplota. (Houserová et al., 2006). Činnost mikroorganismů se zpomaluje v kyselých vodách, tím dochází ke zeslabení rozkladu organické hmoty, čímž se zpomaluje odbourávání těžkých kovů. V kyselém prostředí také klesají koncentrace rozpustných forem, takže se více těžkých kovů váže na pevné částice. S těmito pak těžké kovy klesají na dno do vrstvy sedimentů. (Beneš, 1994).

3.2.3 Mobilita těžkých kovů ve vodě

Chování těžkých kovů ve vodním prostředí určuje jejich pohyb ve vodě. Mobilita pak závisí hlavně na pH , redox potenciálu a na schopnosti kovu tvořit komplexy. Rozpustnost těžkých kovů ve vodě roste s klesajícím pH , čímž nižší je pH okolního prostředí, tím lépe se kovy rozpouštějí a vstupují do vody.

3.3 Zinek

Zinek (Zn) je esenciálním prvkem, protože je součástí více než 200 enzymů. Je to modrobílý kov se silným leskem, který na vlhkém vzduchu pozvolna mizí důsledkem povrchové oxidace. Je křehký, tažný mezi 100 až 150°C, snadno tavitelný a těkající. Jeho teplota tání je 419,4°C a teplota varu je 905,7°C. (Remy, 1971). V půdě se zinek většinou vyskytuje ve formě vázané na půdní částice a nerozpouští se ve vodě, a proto jsou jeho koncentrace ve vodách většinou nízké. Větší množství zinku se uvolňuje do podzemních vod při oxidačním rozkladu sulfidických rud. Zinek ve formě zinečnatého kationtu se sorbuje na jíly a huminové koloidy. (www.irz.cz). Je obsažen ve všech složkách životního prostředí. Jeho nedostatek způsobuje neuropsychické problémy, dermatitidy a poškození imunitního systému. Vysoké dávky zinku způsobují též dermatitidy, dále chudokrevnost, špatnou hojivost ran a neuropsychologické disfunkce. Je mnohem toxičtější pro vodní organismy než pro lidi. (Kafka, 2002).

3.4 Měď

Měď (Cu) je načervenalý, měkký, dobře kujný a tažný kov. Vyznačuje se velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí a tvoří s ostatními kovy slitiny. (Remy, 1971). Přírodním zdrojem mědi je zvětrávání hornin a rozklad biomasy, do atmosféry se uvolňuje při sopečných erupcích a lesních požárech. Do povrchových vod se měď dostává v odpadních vodách z povrchové úpravy kovů, ve kterých je měď přítomna především ve formě komplexů. Měď ve formě síranu měďnatého se přidává do vody, kde působí proti nadměrnému rozvoji řas a sinic. Korozí měděných trubek se měď uvolňuje do pitné a užitkové vody. (Pitter, 1999). Díky jejímu malému elektrickému odporu slouží k výrobě elektrických vodičů, elektromagnetických relé, slitin a pigmentů. Z důvodu toxicity pro řasy a sinice se používá k výrobě algicidů. (Kafka, 2002). Měď patří mezi esenciální prvky, protože je obsažena v enzymech zodpovídajících za správnou funkci metabolismu železa. Kumuluje se především v játrech a kostní dřeni. Způsobuje anémii, zažívací potíže, poškození jater a ledvin. Je vysoce toxická pro nižší organismy (bakterie, plísně, houby).

3.5 Nikl

Nikl (Ni) je stříbřitě lesklý kov s dobrou kujností a tažností, ale s obtížnou tavitelností a velkou hustotou. Je feromagnetický, avšak méně než železo nebo kobalt. V přírodě se nikl vyskytuje ve formě ryzí, ale především ve formě rud. Mezi důležité rudy patří garnierit, limonit, pantlandit, nikelin, smaltin, gersdorfit. Ve vodě se nikl vyskytuje ve formě jednoduchého iontu Ni^{2+} a v alkalickém prostředí také ve formě hydroxokomplexů, karbonatokomplexu a sulfatokomplexu. Rozpustnost niklu ve vodě je limitována uhličitanem $NiCO_3(s)$, hydroxidem $Ni(OH)_2(s)$ nebo sulfidem $NiS(s)$. (Pitter, 1999). V kompaktním stavu za normální teploty odolává nikl účinkům atmosféry a vody. Přírodními zdroji niklu v atmosféře jsou aerosoly z mořské hladiny, půdní prach a sopečný popel. Do atmosféry se nikl také uvolňuje při lesních požárech. Část atmosférického niklu pochází z meteorického prachu, kdy meteority obsahují 5 - 50 % niklu. Do vody vstupuje nikl přirozeným rozpouštěním minerálů dna. Antropogenními zdroji niklu jsou těžba a zpracování rud obsahujících nikl, spalování fosilních paliv a odpadů a odpadní vody z povrchové úpravy kovů. Významným vstupem niklu do životního prostředí jsou spalovací procesy a rafinerie ropy a plynu. Nikl se také používá v keramickém a sklářském průmyslu a při některých chemických syntézách jako katalyzátor. Dalším zdrojem niklu mohou být poniklované části zařízení, které přicházejí do styku s vodou. Aplikací čistírenských kalů může dojít ke zvýšení koncentrace niklu v půdě. (Pitter, 1999).

3.6 Olovo

Olovo (Pb) je modrošedý, kujný kov. (Greenwood, et al., 1993). Je velmi měkké a dobře tažné. Vyznačuje se špatnou tepelnou a elektrickou vodivostí. (Remy, 1971).

Do životního prostředí se může uvolňovat z přirozených a antropogenních zdrojů. Značné množství olova vzniká jako konečný produkt přirozeného radioaktivního rozpadu. (Beneš, 1994). Anorganické olovo se ve vodě vyskytuje hlavně z průmyslu. Hlavním zdrojem olova ve vodě jsou sloučeniny olova z olovnatých paliv, které se do vody dostanou vymýváním z kontaminované půdy a depozicí ze vzduchu. K přítomnosti olova v některých lokalitách přispívá také ruda galenit. Množství

uvolňovaného olova se ale postupně snižuje a to hlavně díky zákazu používání olovnatých paliv. Olovo se ve vodách vyskytuje především ve formě uhličitánů, hydrogenuhličitánů a chloridů. Větší množství olova v oxidačním stavu 2+ se vyskytuje jen v kyselých vodách. Ve vodách vznikají převážně uhličitany. Pokud jsou dostatečné redukční podmínky, může ve vodách vznikat nerozpustný sulfid olovnatý. Mezi nejčastěji se vyskytující sloučeniny olova ve vodě patří PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$, PbCl^+ , PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$. (Koplík at el., 1997).

3.7 Kadmium

Chemický prvek kadmium (Cd) je bílý, lesklý, měkký a velmi tažný kov. Přirozeně se vyskytuje jako greenocit (sulfid kademnatý). Jeho technicky významným zdrojem jsou zinkové rudy. (Koplík at el., 1997). Přirozeným zdrojem kadmia jsou vulkanické erupce, kdy se kadmium do atmosféry uvolňuje ve formě prachových částic a přirozené zvětrávání hornin. (www.atsdr.cdc.gov). Mezi antropogenní zdroje kadmia se řadí emise z energetického a metalurgického průmyslu, emise z dopravy, výroba kadmio-měděných slitin, výroba elektrod pro alkalické akumulátory a články, barvířský průmysl, kaly z čistíren odpadních vod a některých průmyslových kompostů. (Beneš, 1994). Ve vodě se kadmium vyskytuje převážně ve formě kademnatého iontu, hydroxykomplexů, karbonatkomplexů a sulfatkomplexů. Také tvoří komplexy s huminovými látkami. (Cibulka at el., 1991). Kadmium se ukládá v játrech, ledvinách a slezině. V játrech tvoří asociáty s nízkomolekulárními proteiny a metallothioninem syntetizovanými v játrech a ostatních tkáních. (<http://www.af.mendelu.cz>).

4. Charakteristika Ohře

Zájmové území patří v regionálním členění georeliéfu České republiky do provincie Česká vysočina, soustavy Krušnohorské /III/, podsoustavy Krušnohorská hornatina /IIIA/, Podkrušnohorská soustava /III/B i částečně Karlovarská vrchovina /IIIC/, celku Smrčiny /IIIA-1/, Chebská pánev /IIIB-1/ a Sokolovská pánev /IIIB-2/ i částečně Slavkovský les /IIIC-1/ (okrsek Loketská vrchovina). Podcelky v zájmovém území byly identifikovány následující: Hazlovská pahorkatina /IIIA-1B/, Chebská pahorkatina

/IIIA-1C/ a Hornoslavskovská vrchovina /IIIC-1B/.(Bína, Demek, 2012). Z hlediska hydrologie je páteřním vodním tokem zájmové oblasti povodí je řeka Ohře, jež přitéká na území ČR od západu z SRN dále generelně směřuje východním směrem až k Litoměřicím, kde ústí do Labe. Ohře pramení u Wiesenstadtu (SRN) na svazích Schneebergu ve výšce 752 m n. m. A ústí zleva do Labe u Litoměřic v 143 m n. m. Celková délka toku je 300,2 km. Délka toku v oblasti povodí Ohře a dolního Labe činí 253,6 km. Podnebí v zájmové oblasti Karlovarského kraje v povodí řeky Ohře dle klasifikace (Quitt, 1971) můžeme v období 1961–2000 zařadit do kategorie mírně teplá. (Štěpánová, 2010).



Obr. č.1: Hohenberg an der Eger (foto autora)

4.1 Povodí Ohře

Území oblasti povodí Ohře a dolního Labe leží v severozápadní části ČR. Jeho celková rozloha činí 9 518,9 km². Páteřním vodním tokem této oblasti povodí je Ohře, jež přitéká na území ČR od západu z SRN dále generelně směřuje východním směrem až k Litoměřicím, kde ústí do Labe. Protéká Chebskou a Sokolovskou pánví, dále teče severní okrajovou částí Doupovských hor a u Kadaně přitéká na území Mostecké pánve.

V dolní části svého toku protéká Dolnooharskou tabulí. Plochu povodí má 5 613,7 km². Levostranné přítoky jsou drobnější toky odvodňující svahy Krušných hor (např. Libocký potok, Svatava, Rolava, Bystřice), dále Chomutovka. Zprava do Ohře ústí především Teplá přivádějící vody až z Tepelské vrchoviny a Slavkovského lesa, Liboc odvodňující Doupovské hory a Blšanka, kam stékají vody z Rakovnické pahorkatiny a okraje Džbánu. (www.poh.cz).



Obr. č.2: Tršnice (foto autora)

4.2 Geologické poměry

Geologickým podložím zájmového území jsou v Hazlovské pahorkatině ortoruly /krušnohorsko-smrčinské krystalinikum/, žuly a granodiority /krušnohorský pluton/. V Chebské pahorkatině svory a fylity /sasko-vogtlandské paleozoikum/. V Chebské pánvi jíly a písky /neogén/ a písky a štěrky /kvartér/. V Sokolovské pánvi svory /krušnohorsko-smrčinské krystalinikum/, žuly /krušnohorský pluton/ a dále jíly a písky

/neogén/ a písky a štěrky /kvartér/. V Hornoslavkovské vrchovině pararuly a ortoruly /slavkovské krystalinikum/, amfibolity /sasko-vogtlandské paleozoikum/ i žuly /krušnohorský pluton/. (Cchlupáč et al. 2011). Území oblasti povodí Ohře a dolního Labe náleží z geologického tektonického hlediska k Českému masivu. Nejrozšířenějším geologickým předčtvrtohorním podkladem jsou vrásněné sedimenty (křídové útvary, třetihorní usazeniny), které pokrývají 58 % plochy povodí. Metamorfované a vrásněné horniny prekambričké pokrývají téměř 16 % území. Vytvářejí převážnou část krušnohorských hornatin a vrchovin a značnou část Sudetské soustavy. Hlavními horninami, které se v této oblasti vyskytují, jsou ruly, žuly a fylity. Paleozoické horniny se v povodí nalézají jen v omezené míře, tvoří 3,6 % z celkové plochy území (Mostecko – Teplicko, Litoměřicko – Českolipsko). Preneogenní hlubinné magmatity se s 12,4 % vyskytují zejména na území Karlovarského kraje a ve Šluknovském výběžku. Oblast Českého středohoří a Doupovských hor je tvořena z velké části neogenními efuzivami (neovulkanity), které se nalézají asi na 10 % celkové plochy povodí. Vyskytují se zde hlavně čedičové vyvěřeliny, foidity, pyroklastika čedičových a trachytických vyvěřelin. (www.poh.cz).



Obr. č.3: Kynšperk nad Ohří (foto autora)

4.3 Klimatické podmínky

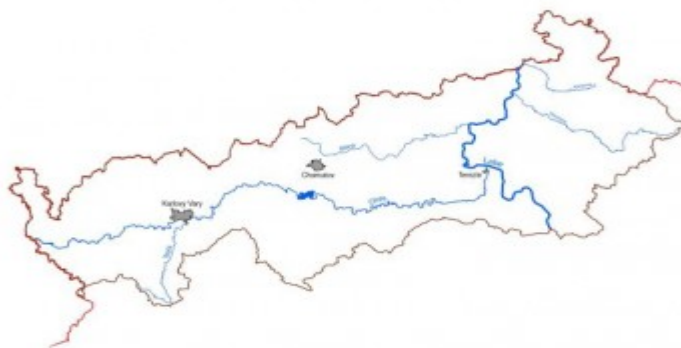
Podnebí v zájmové oblasti Karlovarského kraje můžeme zařadit do kategorie mírně teplá. (Štěpánová 2010). Oblast povodí Ohře a dolního Labe se stejně jako celá Česká republika nachází v mírném klimatickém pásu severní polokoule s pravidelným střídáním čtyř ročních období. S tím souvisí i poměrně pravidelný sezónní cyklus teplot a srážek. Mimo těchto sezónních výkyvů jsou krátkodobé změny počasí způsobovány častými přechody atmosférických front, které od sebe oddělují teplejší a studenější vzduchové masy a jsou většinou doprovázeny srážkami. Převládá zde střídání poměrně mírných zim a letních období. Nejvyšší průměrné lednové teploty jsou v oblasti polabské tabule -1°C a v severní části podkrušnohorských pánví -2°C . Nejnižší průměrné lednové teploty jsou v nejvyšších polohách Krušných hor -6°C . Nejvyšší červencové teploty jsou v nejnižších polohách Krušných hor do 20°C (dolní Poohří, Polabí, mostecká pánev), nejnižší na hřebenech Krušných hor a v nejvyšších polohách Českého středohoří - do 14°C . (www.poh.cz).



Obr. č.4: Sokolov (foto autora)

4.4 Charakteristika zájmového území

Sledovaný úsek mezi bavorským Hohenbergem an der Eger v SRN a Sokolovem se nachází na horním toku v Karlovarském kraji, nejzápadnějším územím České republiky. Karlovarský kraj sousedí na západě a severu se spolkovou republikou Německo, na východě s Ústeckým krajem a na jihu s Plzeňským krajem. Řeka Ohře protíná Karlovarský kraj a tvoří přibližně osu táhnoucí se od jihozápadu k severovýchodu Podkrušnohorskou pánví. Řešený úsek toku Ohře je dlouhý 48 km. Má šest levých přítoků a tři pravé přítoky. Levé přítoky jsou: Strážovský potok, Slatinný potok, Sánek, potok Plesná, Libavský potok, řeka Svatava. Z pravé strany se k Ohři připojují potok Odrava, Libavský potok a Lobežský potok. Celý úsek Ohře je odběrnými lokalitami rozdělen na tři úseky dlouhé Hohenberg an der Eger - Tršnice (14 km), Tršnice - Kynšperk nad Ohří (18 km) a Kynšperk nad Ohří - Sokolov (16 km).



Obr.č.5:Přehledová mapa území (www.geoportal.gov.cz)

5. Metodika

Zjištění obsahu kovů v půdě, vodě, ovzduší a biologických materiálech se skládá z několika následných kroků. Nejprve je třeba sestavit plán odběru vzorků dle požadavku zadavatele. Vzorky se odebírají vhodnou vzorkovací metodou a po převozu do laboratoře se dále zpracovávají.

Ve vzorcích ovzduší a vody lze kovy stanovit přímo některou z instrumentálních metod nebo je nutné ještě předem povést zakoncentrování analytu ve vzorku. (Popl, Fähnrich, 1999). V první fázi této práce byly vytipovány lokality, kde budou odběry vzorků realizovány. V druhé fázi byl realizován samotný odběr. Ve třetí fázi byly vzorky konzervovány do doby, než dojde k převozu do laboratoře. Ve čtvrté fázi byly vzorky podrobeny analýze ETA-AAS a FAAS. V poslední fázi probíhalo samotné zpracování výsledků.

5.1 Odběrové lokality

Zvolit vhodné odběrové místo v jednotlivých odběrových stanovištích je velmi důležité. Místo odběru vyznačuje lokalitu odběru (např.: název obce, úpravny vody, vodojemu atd). Bod odběru přesně určuje prostor ve vodním toku, odkud je vzorek odebírán (např.: hloubka apod.). Výběr odběrných míst byl proveden dle několika kritérií. Bylo přihlédnuto k rovnoměrnému rozmístění odběrných lokalit, k geografické poloze odběrného místa a k jeho dostupnosti. Zvolena byla čtyři odběrná místa. První na počátku řešeného úseku, v blízkosti malého městečka Hohenberger an der Eger v Bavorsku ve státě Německo. Druhá lokalita byla zvolena v Tršnicích, třetí v Kynšperku nad Ohří a čtvrté odběrné místo bylo stanoveno v západní okrajové části města Sokolov. Na každém odběrném místě byly provedeny dva odběry ve dvou různých obdobích. Odebrán byl vždy vzorek sedimentu a vzorek vody. V první etapě byly vzorky odebrány 13.7.2016 a 15.7. 2016. V druhé etapě byly vzorky odebírány 25.9. 2016. Bylo odebráno celkem 16 vzorků. Odběry vzorků a jejich skladování bylo provedeno dle ČSN ISO 5667-12.

PROFIL	MÍSTO ODBĚRU	SOUŘADNICE
1	Hohenberg and der Eger	x -897868 y -1017463
2	Tršnice	x -885611 y -1019147
3	Kláštorec nad Ohří	x -875892 y -1018513
4	Sokolov	x -867371 y -1013776

Tab. č. 2 – Odběrné profily

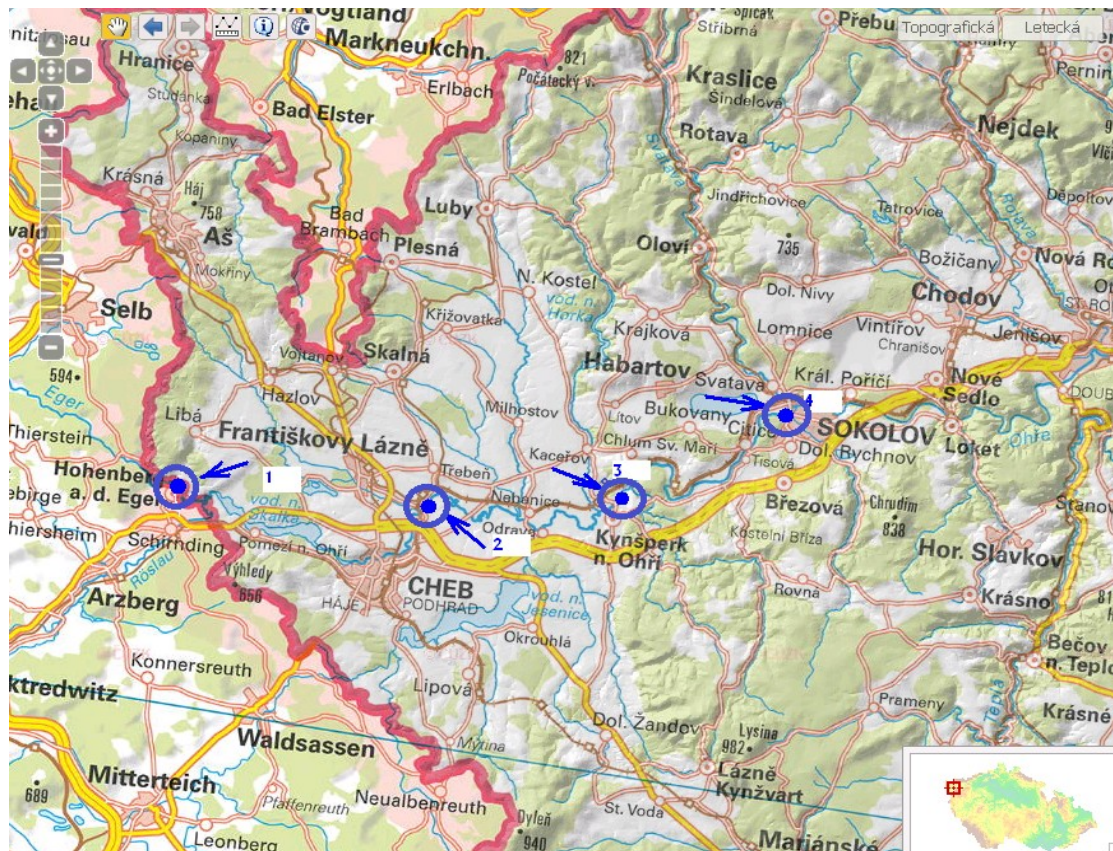
5.2 Odběr a úprava vzorků

Správné vzorkování je základní podmínkou pro úspěšné provedení všech potřebných analýz, aby byly získány spolehlivé výsledky. Vzorek vody odebraný k rozboru musí proto reprezentovat jakost vody v odebraném místě. Typ vzorku, druh a místo odběru, včetně četnosti a časové i prostorové návaznosti odběru, se řídí účelem rozboru a místními podmínkami. Ukazatele vzorku vody, které se mohou během dopravy vody do laboratoře změnit se stanovují na místě odběru, dále se ihned na místě měří teplota vzduchu a vody, provede se základní popis vzorku (barva, zápach zákal, sediment), uvedou se podmínky odběru (počasí atd). Podle přístrojového vybavení se stanoví pH, obsah rozpuštěného kyslíku event. konduktivita. Vzorky, které nelze dopravit do laboratoří k určeným analýzám beze změny a lze je konzervovat, se po odebrání ihned konzervují. Konzervací vzorku se rozumí uchování stejných hodnot ukazatelů vzorku vody od doby odběru až do začátku rozboru. Úkolem konzervace vzorku je tedy zabránit změnám hodnot ukazatelů vody v odebraném vzorku v časovém intervalu mezi jeho odběrem a zahájením analýzy. (Horáková, 2007). O každém odběru vzorku je nutno vyplnit průvodní list (protokol, viz příloha č.2). V záznamu má být uveden důvod odběru, typ a druh vzorku, označení místa a bodu odběru, den a hodina odběru označení vzorkovnice, způsob odběru. Protokol by měl být doplněn dalšími specifikacemi, jako jsou teplota vzduchu, oblačnost a další. Podrobná zpráva o odběru vzorku závisí na cílech vzorkování. (ČSN ISO 5667-6). V současné době je v ČR vydána ČSN, která má několik samostatných částí, které uvádí pokyny pro odběr vzorků vod, dnových sedimentů a kalů. Každá z ostatních částí normy popisuje již specifické situace odběru a konkrétní postupy odběru pro určitý druh vody, dnových sedimentů, kalů z čistíren odpadních vod a plavenin. (Horáková, 2007).

5.2.1 Způsob odběru vzorků

Způsob odběru se řídí druhem odebírané vody, místem a bodem odběru, druhem vodního útvaru, místními podmínkami, druhem a účelem rozboru a dalšími okolnostmi. V případě, že je možné odebrat vzorek vody z povrchu, postačí ponořit odběrnou nádobu do potoka či řeky. Poté se obsah nádoby přelije do předem připravených vzorkovnic.

V ostatních případech se pro odběr vzorků použijí přímo vzorkovnice nebo vzorkovače. Vzorkovače jsou přístroje a zařízení, která umožňují jednorázově nebo opakovaně odebrat. V tomto případě byly vzorky odebírány přímo vzorkovnicemi, neboť odběrné



Obr. č.6 : Přehledová mapa území s odběrnými místy (upraveno dle www.mapy.cz)

body nebyly na žádném z odběrných míst příliš hluboké. Použity byly vzorkovnice plastové (PE), 50ml, se šroubovatelným uzávěrem. Vzorkovnice se musí před samotným odběrem řádně vyčistit, aby bylo zamezeno kontaminaci vzorků. Po odběru je nutné vzorkovnice řádně označit identifikačními údaji (číslo vzorku, datum, lokalita), aby nebyly zaměněny. (ČSN ISO 5667-6).

5.2.2 Doprava a skladování vzorků

Vzorkovnice byly uloženy do transportní bedny opatřené přihrádkami, kde byly chráněny před účinky světla a nadměrného tepla.

Vzhledem k době skladování byly ochlazeny na 4°C. Před rozbořem byly temperovány na požadovanou teplotu. (ČSN EN ISO 5667-3)

5.3 Analýza vzorků a metody

Ke stanovení těžkých kovů je možné použít celou řadu metod. V současné době dělíme techniky stanovení dle principu na spektrální, elektroanalytické a další. Jednotlivé metody se liší mezi detekce, stanovitelností, časovou náročností samotného stanovení, ale také náročností na provedení a přístrojové vybavení. V této práci byly vzorky analyzovány metodou FAAS a ETA-AAS. Metodou FAAS bylo provedeno měření obsahu zinku, zbylé kovy byly analyzovány metodou ETA-AAS. Měření bylo prováděno kyvetovým spektrometrem Agilent 240Z a plamenovým spektrometrem 55AA. Měření se provádělo v laboratoři Fakulty životního prostředí, České zemědělské univerzity v Praze.

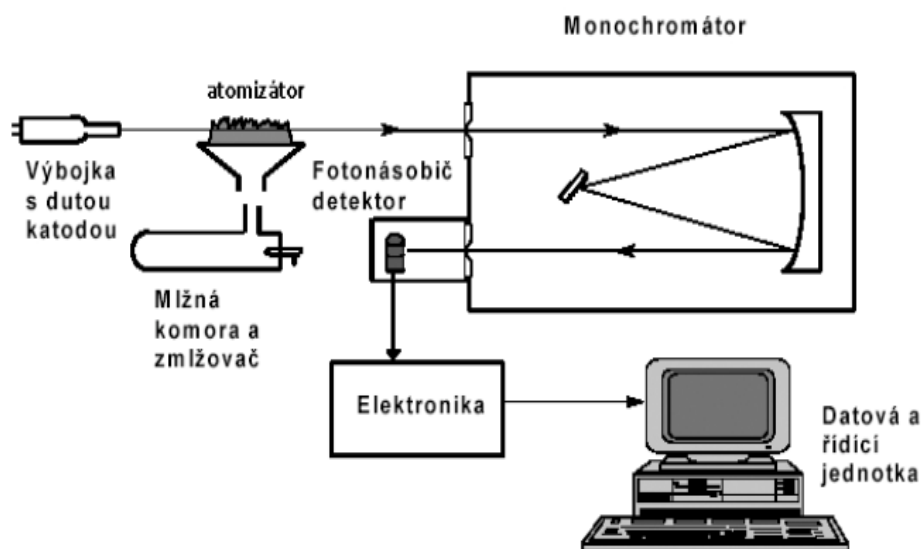
5.4 Metoda AAS

Nezbytným předpokladem k provádění analýzy metodou AAS je dokonalá preanalytická oblast. Vzhledem k nízkým koncentracím stanovovaným principem ETA-AAS mohou mít nezanedbatelný vliv například nečistoty v používaných odběrových nádobkách, kontaminace vzorků z prostředí, ztráty analytu adsorpcí na stěny nádoby při delším skladování vzorků apod. (Spěváčková, Knotková, 1998). Proto musí být zajištěno, aby odběrový a skladovací materiál byl pokud možno bez jakékoliv příměsi cizorodých látek. K odebrání a uskladnění takového materiálu se proto využívá komerčních nádob určených speciálně pro stopovou analýzu daného prvku. (INCHEM, 1977). Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS) se řadí mezi nejužívanější techniky pro prvkovou analýzu klinických materiálů. Její velkou výhodou je malá potřeba vzorku. To je důležité zejména u analýzy vzorků malých objemů, které jsou klinických materiálů běžné. (Spěváčková, Knotková, 1998). Dalšími výhodami jsou citlivost, specifická, relativně vyšší tolerance k obsahu rozpuštěných solí oproti výše uvedeným metodám a v neposlední řadě i relativní cenová dostupnost.

Nevýhodou ETA-AAS je vyšší časová náročnost, menší rozsah lineární kalibrace, menší dynamický rozsah a donedávna i nemožnost simultánního stanovení prvků vedle sebe. (Spěváčková, Knotková, 1998).

5.4.1 Princip metody

Elektrotermická atomizace využívá speciální odporově vyhřívanou kyvetu, umístěnou v hlavici elektrotermického atomizátoru, která ji udržuje v optické dráze AAS. Kyvety atomizátoru jsou vyrobeny z elektricky vodivého materiálu, jsou odolné i při vysokých teplotách. Nejčastěji se používá pyrolytický grafit. Elektrotermický ohřev kyvety probíhá v atmosféře argonu, který jednak chrání atomizátor před oxidací kyslíkem z vnější atmosféry a jednak odnáší zplodiny unikající v průběhu atomizace mimo atomizátor. (Černohorský, Jandera, 1997). V elektrotermických atomizátorech se analyzují nejčastěji kapalně vzorky. Množství vzorku je malé (desítky až stovky μl). Množství vzorku závisí na typu atomizátoru a dávkované kapalině. Vzorek se může dávkovat jednak přímo na stěnu kyvety, nebo na tzv. platformu, která je součástí kyvety. Platforma využívá pomalejšího přechodu teploty mezi ní a kyvetou. K dávkování se již převážně využívá automatických dávkovačů, které umožňují automatické ředění standardů a provádění standardních přídavek. (Rychlovský et al., 2004).



Obr. č.7: Schéma atomového absorp. spektrometru (www.spa.upce.cz/metody_aas.htm.)

Vlastní analytický proces při analýze ETA má několik fází, jež musí být důsledně optimalizovány. Každý teplotní krok je charakterizován rychlostí nárůstu teploty, konečnou teplotou, dobou, po kterou je tato teplota udržována, a případně dalšími parametry, jako je typ inertního plynu a jeho průtok. Spojením jednotlivých fází pak vzniká tzv. teplotní program složený z fáze sušení, žhání, atomizace, čištění a chlazení. (Klouda, 2003). Výsledný signál má tvar píku, kvantitativně se vyhodnocuje měřením výšky nebo plošného obsahu (integrovaná hodnota absorbance). Vzestupná část píku je funkcí vstupu plynného analytu z podložky do objemu analyzátoru a sestupná část píku je mírou výstupu plynného analytu z kvety. (Rychlovský et al., 2004).

5.4.2 Zdroj záření

Zdrojem záření je nejčastěji výbojka s dutou katodou - Hollow Cathode Lamp (katoda je ze stanovovaného kovu, anoda s těžkovitelného kovu Zr,Ti) nebo bezelektrodová výbojka - Electrodeless Discharge Lamp (křemenná banička s jodidem kovu plněná inertním plynem). Atomizace probíhá buď plamenem nebo elektrotermickou atomizací v grafitové kvetě. ET-AAS je vhodná pro stanovení velmi nízkých koncentrací. (Němcová, et al., 2004).

5.4.3 Plamenová AAS (FAAS)

Prostředím způsobujícím atomizaci je předmíchaný plamen acetylen-vzduch (teplota 2000°C) nebo acetylen-oxid dusný (teplota 2600 - 2800°C). Analyzovaný vzorek se přivádí do plamene ve formě aerosolu a dojde ke zmlžení roztoku pomocí tlaku oxidujícího plynu. Dle vzduchu či oxidu dusného je oxidační či redukční typ plamene. Účinnost zmlžování je 10 %, ostatní kapičky jsou příliš velké na to, aby se dostaly do plamene. Díky velkému objemu spalovacího plynu dochází ke značnému naředění vzorku. Výhodou FAAS je rychlá analýza, velmi dobrá opakovatelnost. Dále žádné nebo jen mírné rušivé vlivy, které lze snadno korigovat, snadná automatizace měření, relativně levné přístroje a nízké provozní náklady. Nevýhodou FAAS je nízká účinnost atomizace, vysoké detekční limity a vysoká spotřeba vzorku. Je však dobrá opakovatelnost. (Klouda, 2003), (ČSN ISO 8288)

5.4.4 Elektrotermická atomizace

Atomizátorem je grafitová kyveta vyhřívána elektrickým proudem, do níž se vnáší dávkovacím otvorem vzorek. Ochrannou atmosféru tvoří argon. Teplotní program trvá okolo 90 s a zahrnuje sušení (do 150 °C), rozklad a odpaření matrice (300 - 1000°C) a atomizaci prudkým zahřátím na 2000 - 3000 °C. Analyt je v malém objemu kyvety, jsou tedy lepší detekční limity a nízká spotřeba vzorku. Kyvety musí být vyrobeny z elektricky vodivého materiálu a musí být mechanicky i chemicky stálé při vysokých teplotách. Vhodný materiál je grafit, skelný uhlík, wolfram, molybden, tantal. K atomizaci nadávkovaného vzorku dochází postupným ohřevem kyvety průchodem elektrického proudu, kdy kyveta se chová jako elektrický odpor. Metoda je komplikovanější pro složité matrice. (Němcová, et al., 2004).

5.4.5 Monochromátor

Volí se mřížkový a jeho hlavním úkolem je separovat určitý interval vlnových délek ze spektra. Velikost intervalu se volí velikostí výstupní štěrbiny monochromátoru. Správná volba šířky spektrálního intervalu je důležitým faktorem analýzy. Příliš úzký spektrální interval vede ke zvýšení šumu a tím ke zhoršení detekčních limitů, široký spektrální interval může být příčinou zhoršení linearity kalibrační závislosti. Detektorem je fotonásobič. Vyhodnocení výsledků provádíme metodou kalibrační křivky sestojené proměřením absorbancí srovnávacího roztoku o známé koncentraci nebo metodou standardních přídavek. Interference matrice mohou být spektrální, ty lze odstranit pomocí korekce pozadí použitím zdroje kontinuálního záření nebo nespektrálního, kdy část analytu není atomizována, a ionty absorbují záření při jiných vlnových délkách. Odstraňování je komplikované, lze tak učinit pomocí modifikátorů matrice či ionizačních pufrů. (Černohorský, Jandera, 1997).

5.4.6 Detektor

V AAS se jako detektory nejčastěji používají fotonásobiče, u spektrometrů využívajících laserových diod stačí jako detektor fotocitlivá dioda. Možné použít i plošné polovodičové detektory - solid state. Hlavní výhodou těchto detektorů je nižší šum

oproti fotonásobičům, nevýhodou je horší časová konstanta a linearita. V některých případech i horší citlivost v UV oblasti. Fotonásobič je vakuovaná skleněná baňka se vstupním okénkem zpravidla z křemene. Fotonásobič musí být uzavřen ve světlotěsném pouzdru za výstupní štěrbínou monochromátoru. Principem činnosti je dopad fotonu na světlocitlivou vrstvu, vyražení elektronu a jeho přitažení na první z dynod. (Broekaert, 2002). Technika poskytuje detekční limity v desítkách až jednotkách ppb. Její nevýhodou je potřeba vlastní výbojky pro každý prvek, což značně zpomaluje analýzy. Pro stopové prvky esenciální a toxické je AAS nedostatečně citlivá. Používá se AAS s elektrotermickou atomizací, hydridová technika AAS nebo emisní a hmotnostní spektrometrie s ICP. Použití nejvíce rozšířené a velmi citlivé techniky generování hydridů je omezeno na matrice, které jsou velmi dobře zmineralizovány, a které neobsahují vyšší koncentrace interferujících prvků. Tyto podmínky nejsou často splněny, je tedy volena AAS s elektrotermickou atomizací v grafitovém atomizátoru. (Němcová, et al., 2004).

5.5 Měřicí přístroje

K měření byly použity dva typy přístrojů. Agilent 55B AA a Agilent 240/280 S AA. **Agilent 55B AA** je robustní, spolehlivý a snadno ovladatelný. To ho činí ideálním i pro vzdálená pracoviště, kde jsou vyžadovány rychlé rutinní analýzy bez jakýchkoliv kompromisů v kvalitě. Výhody tohoto přístroje jsou snadný a rychlý provoz, robustní konstrukce pro celoživotní provoz, deuteriová korekce pozadí a možnost rozšíření o příslušenství. Také je možné přístroj propojit s modelem 240Z za vzniku tzv. duálního AAS pro současné analýzy na plameni a v kyvetě.

Agilent 240/280 S AA využívá propracovaný plamenově atomizační systém s označením Mark 7, který byl vyvinut s ohledem na maximální bezpečnost a jednoduchost údržby. Zmlžovací komora systému Mark 7 je vytvořena z termoplastických materiálů, které zaručují dlouhou životnost a výbornou chemickou odolnost vůči kyselinám i organickým rozpouštědlům. Pro maximální bezpečnost není atomizační systém Mark 7 ověřen žádnými plynovými hadičkami, při jejichž vypadnutí či propálení hrozí unik hořlavých plynů, následné zahoření a popálení.



Figure 2. Front view of spectrometer

- 1. Chimney 2. Flame shield 3. Flame on/off buttons
- 4. Power on/off switch 5. Burner controls
- 6. Sample compartment front panel 7. LCD display 8. Keypad
- 9. Lamp compartment

Obr. č.8: Agilent 55B AA (www.agilent.com)

Snadnost použití je do značné míry závislá také na softwaru pro ovládání, nastavení metod a vyhodnocování výsledků. Agilent u svých atomových absorpčních spektrometrů využívá velmi výkonný software SpectrAA. Ten byl díky intuitivnímu a snadnému ovládání, ale také díky nabídce pokročilých funkcí, oceněn odbornou veřejností a vyhlášen za nejlepší software v anketě konané při nejprestižnější analytické konferenci PITTCON. (www.agilent.com).



Where:

1. Flame shield	7. Flame-on button
2. Burner adjustment handles	8. Instrument status LED
3. Burner height adjustment	9. Power switch
4. Nebulizer and flow adjustment	10. Spray chamber and liquid trap assembly (behind the grey cover)
5. Impact bead adjustment	11. Lamp compartment (Eight lamps are shown here. A four lamp compartment is also available.)
6. Flame-off button	

Obr. č.9: Agilent 240/280 Series AA (www.agilent.com)

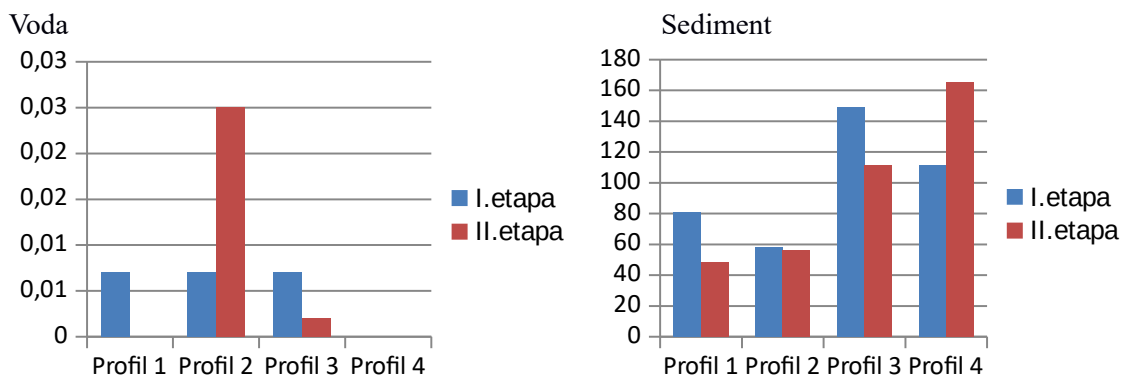
6. Výsledky práce a diskuse

Každý vzorek byl na jednotlivém stanovišti odebírán dvakrát ve dvou etapách, v létě a na podzim. První etapa proběhla 13.7.2016 a 15.7. 2016. Druhá etapa probíhala 25.9. 2016. Odebráno bylo celkem 16 vzorků, které byly analyzovány na obsah 5ti prvků, tj. 80 naměřených hodnot viz. příloha č.1. Parametry získané z analyzovaných vzorků byly přeneseny do grafů viz. obrázky č. 10-14. Pro každý těžký kov byly zhotoveny grafy 2. Jeden pro obsah prvků ve vodě, druhý pro obsah v sedimentu.

Každý graf znázorňuje naměřené hodnoty v dané etapě. V devíti případech byly naměřeny hodnoty pod detekčním limitem. Naměřené hodnoty byly srovnávány s hodnotami přípustného znečištění povrchových vod, které jsou uváděny v české legislativě. (Nařízení vlády č. 401/2015 Sb). Hodnoty u jednotlivých prvků jsou srovnávány se NEK-RP (Norma enviromentální kvality). NEK-RP je norma vyjádřená jako celoroční průměrná hodnota. U niklu, olova a kadmia jsou naměřené hodnoty srovnávány s hodnotami NEK-NPH, což je označení pro nejvyšší přípustnou hodnotu, nepřekročitelnou. Na měřeném úseku Ohře nebyla žádná z těchto norem překročena.

Zinek

Průměrná naměřená hodnota zinku ve vzorku vody v 1. etapě je 12 µg/l. To je v porovnání s NEK-RP (92 µg/l) 13,04%. Je třeba uvést, že naměřená hodnota v profilu č.4 (Sokolov) byla nedetekovatelná, proto byla uvažována jako hodnota nula a tak s ní bylo počítáno v aritmetickém průměru. Průměrná naměřená hodnota zinku ve vodě ve 2. etapě byla 11 µg/l, což je 11,9% v porovnání s NEK-RP. Ve druhé etapě byly naměřeny také nedetekovatelné hodnoty. Tentokrát v profilu č.1 (Hohenberg an der Eger) a v profilu č.4 (Sokolov). Obě hodnoty byly uvažovány jako hodnota nula a tak s nimi bylo počítáno v aritmetickém průměru. Z grafu je patrné, že naměřený zinek ve vodě má v 1. etapě a 2. etapě do Tršnic (profil č.2) stoupající tendenci. V Kynšperku nad Ohří (profil č3) jsou hodnoty již klesající a v Sokolově již na nule.

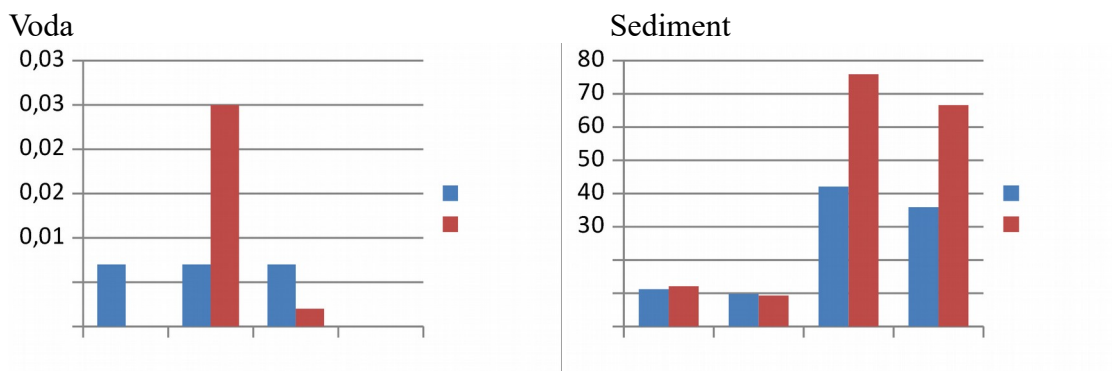


Obr. č.10: Naměřené hodnoty zinku v µg/l (voda) a v mg/kg (sediment)

Měď

Průměrná naměřená hodnota mědi ve vzorku vody v 1. etapě je 2,44 µg/l. To je v porovnání s NEK-RP (14 µg/l) 17,4%. Ve čtvrtém profilu (Sokolov) byly naměřeny opět nedetekovatelné hodnoty v obou etapách. Na jaře i v létě. V obou případech byly hodnoty uvažovány jako hodnota nula a tak s nimi bylo počítáno v aritmetickém průměru. Ve druhé

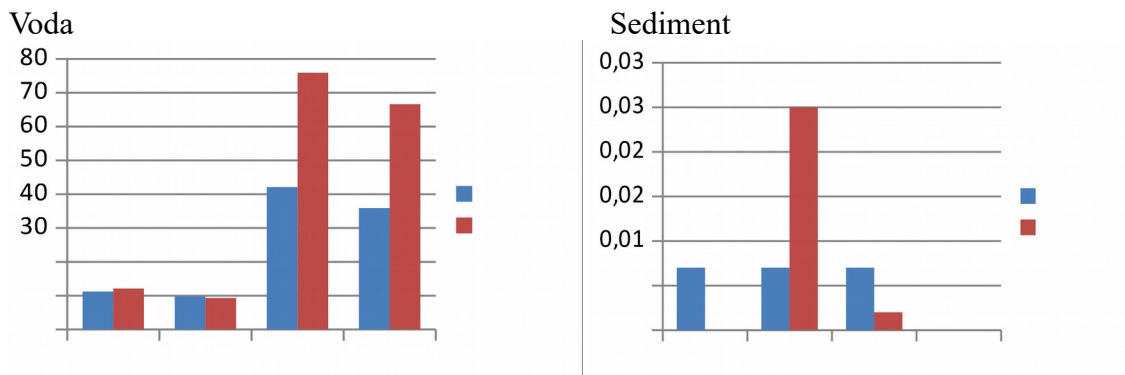
etapě je průměrná hodnota obsahu mědi ve vodě 1,46 µg/l, což je v porovnání s NEK-RP 10,4%. 1. etapě byla naměřena v profilu č. 3 (Kynšperk nad Ohří) výrazně vyšší hodnota oproti hodnotám ostatním. To může být způsobeno chybou nebo událostí související s výrobní činností v tomto regionu.



Obr. č.11: Naměřené hodnoty mědi v ug/l (voda) a v mg/kg (sediment)

Nikl

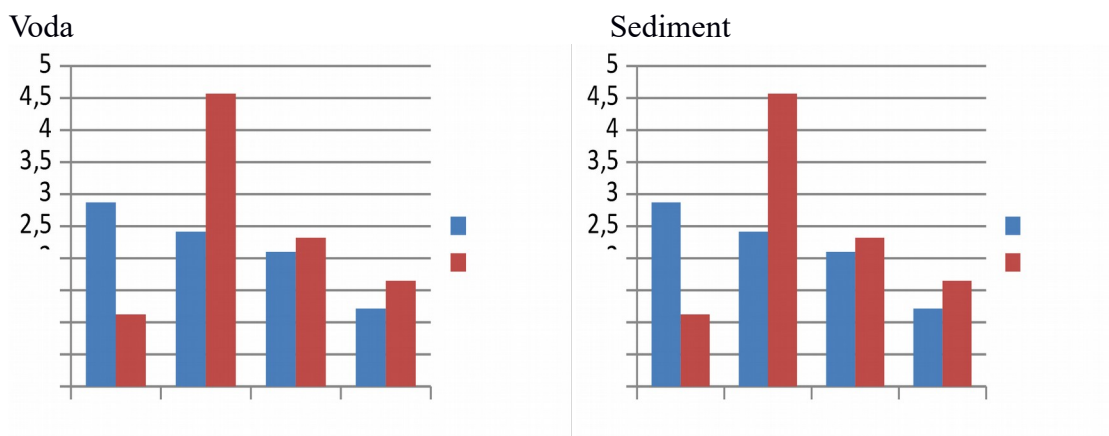
U niklu byly naměřené hodnoty porovnány se dvěma limity. NEK-RP a NEK-NPH. Průměrná naměřená hodnota niklu ve vodě v 1. etapě je 2,15 µg/l. To je v porovnání s NEK-RP (4 µg/l) 53%. V porovnání s NEK-NPH (34 µg/l) 6%. Průměrná naměřená hodnota niklu ve vodě ve 2. etapě je 2,41 µg/l. To je v porovnání s NEK-RP (4 µg/l) 60,3% a porovnání s NEK-NPH (34 µg/l) 7%. Obsah niklu dle grafu viz. obr. č.12 má klesající tendenci. Pouze v Tršnicích (profil č.2) je zaznamenán ve druhé etapě více jak čtyřnásobek hodnoty naměřené v Hehenbergu an der Eger (profil č.1). V 1. etapě je sestup hodnot plynulý.



Obr. č.12: Naměřené hodnoty niklu v µg/l (voda) a v mg/kg (sediment)

Olovo

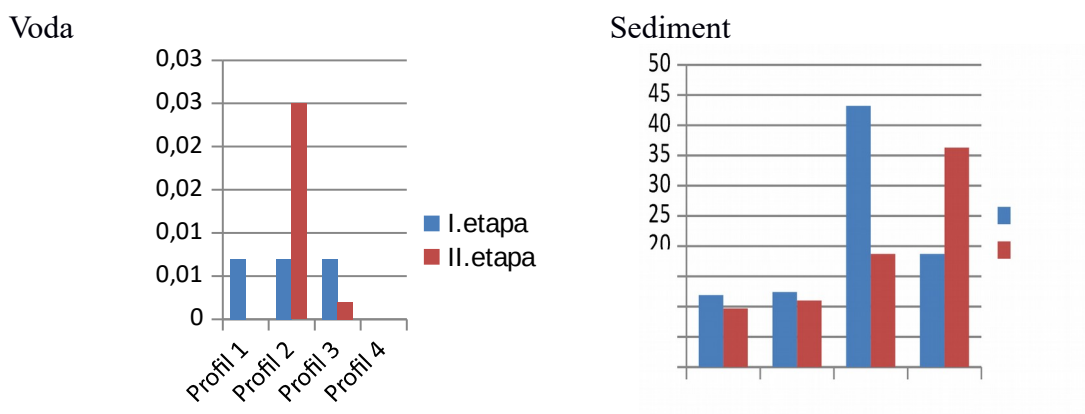
Naměřené hodnoty olova ze vzorků vody byly porovnávány stejně jako u niklu porovnány se dvěma limity. NEK-RP a NEK-NPH. Průměrná naměřená hodnota olova ve vodě v 1. etapě je 0,253 µg/l. To je v porovnání s NEK-RP (1,2 µg/l) 21%. V porovnání s NEK-NPH (14 µg/l) 1,8%. Průměrná naměřená hodnota olova ve vodě ve 2. etapě je 1,07 µg/l. To je v porovnání s NEK-RP (1,2 µg/l) 89,1% a porovnání s NEK-NPH (14 µg/l) 7,6%. V případě měření olova byly naměřeny 3 nedetekovatelné hodnoty, které byly při výpočtu aritmetického průměru v 1. a 2. etapě uvažovány jako hodnota nula. Hodnota pod hranicí měřitelnosti byla naměřena ve 2.etapě v proflu č.1 (Hohenberg an der Eger) a v profilu č.2 (Sokolov) v obou etapách. Ve 2. etapě vykazuje křivka grafu viz. obr. č.13 veliký nárůst v Tršnicích (profil č.2).



Obr. č.13: Naměřené hodnoty olova v µg/l (voda) a v mg/kg (sediment)

Kadmium

Průměrná naměřená hodnota kadmia ve vodě v 1. etapě je 0,021 µg/l a ve 2. etapě 0,006 µg/l. Také u kadmia byly naměřeny nedetekovatelné hodnoty. V 1. a 2. etapě v profilu č.4 (Sokolov) a v profilu č.1 (Hohenberg an der Eger) ve 2.etapě. Mezní hodnoty kadmia NEK-RP a NEK-NPH jsou rozčleněny do tříd 1-5. Pro každou třídu jsou mezní hodnoty různé. Každá třída připadá na kadmium a jeho sloučeniny rozpuštěné ve vodách různé tvrdosti. Rozmezí hodnot NEK-RP je od hodnot menších nebo rovných 0,08 µg/l (1.třída) až po hodnotu 0,25 µg/l (5. třída). Rozmezí hodnot NEK-NPH je od hodnot menších nebo rovných 0,45 µg/l až po hodnotu 1,5 µg/l (5. třída). Protože nebyla měřena tvrdost vody, nebylo možné hodnoty procentuelně porovnávat s normami enviromentální kvality.



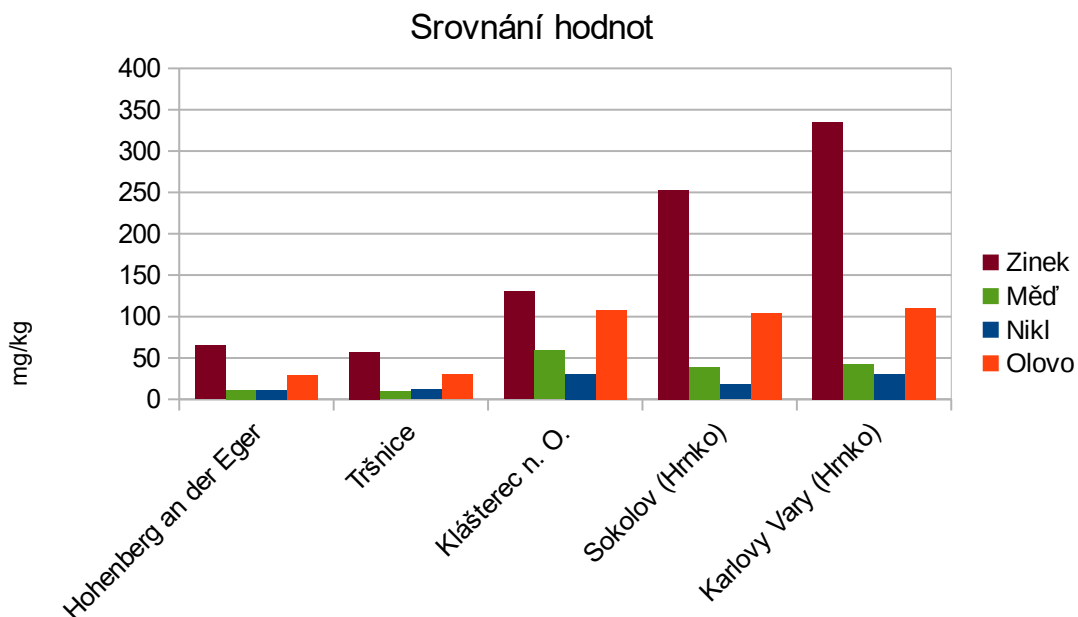
Obr. č.14: Naměřené hodnoty kadmia v ug/l (voda) a v mg/kg (sediment)

Celkově lze výsledky této práce vyhodnotit následovně:

1. Hodnoty získané ze vzorků **sedimentů** jsou oproti hodnotám získaných ze vzorků vod jsou méně rozkolísané. Obsah těžkých kovů má v obou etapách zpravidla vzestupnou tendenci. Všechny prvky kromě mědi mají vyšší naměřené hodnoty v I. etapě oproti etapě II. Zn, Cu, Ni, Pb I Cd mají naměřené hodnoty v Hohenbergu a Tršnicích vyrovnané. K nárustu dochází až v profilu 3, v Klášterci nad Ohří. Dále k profilu 4 v Sokolově mírně stoupají. Narozdíl od měření získaných ze vzorků vody jsou údaje naměřených hodnot ze sedimentů úplné. Žádný ze vzorků sedimentu nebyl pod limitem měřitelnosti.

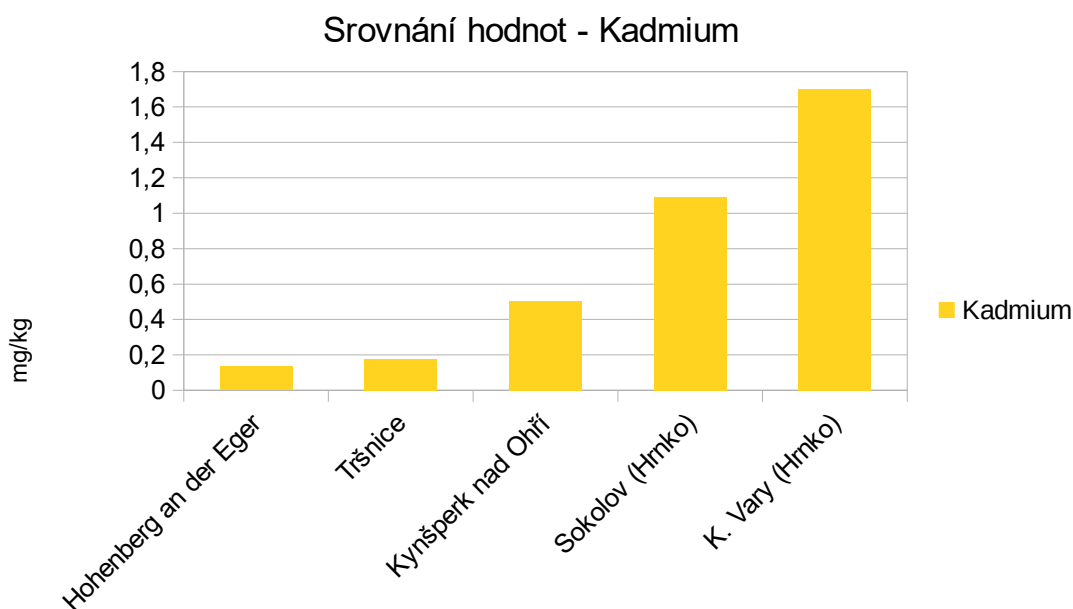
2. Hodnoty získané ze vzorků **vody** jsou nekompletní a oproti hodnotám naměřených ze sedimentů značně rozkolísané. Narozdíl od sedimentů mají ve většině případů spíše klesající tendenci. Výjimku tvoří Zn, Ni, Pb a Cd v profilu 2, v Tršnicích. Tam je nárůst v porovnání s ostatními profily enormní. Cu má zvýšenou hodnotu v profilu 3, v Klášterci nad Ohří. Pouze Cu a Ni jsou vyhodnoceny kompletně v I. etapě I ve II. etapě. Cd, Pb a Zn měly neměřitelné hodnoty v profilu 4, v Sokolově. V I. i II. etapě.

3. Tato práce vznikala od samého počátku s cílem poskytnout výsledky k budoucím komplexnějším vyhodnocením, týkajících se obsahu těžkých kovů v našich řekách. Pro srovnání výsledků této práce byly použity údaje z Bakalářské práce bc. Vladimíra Hrnka, studenta České zemědělské univerzity v Praze (Fakulta životního prostředí), kterou obhájil v roce 2016. Téma této práce s prací bc. Vladimíra Hrnka úzce souvisí a navazuje na ni. Protože se jedná o rozdílné metodiky těchto prací, musely být údaje upraveny, respektive zprůměrovány. Pro srovnání byly naměřené hodnoty zaneseny do dvou grafů (viz. obr. 15 a 16), kde je možné vysledovat jistou logickou návaznost.



Obr. č.15: Porovnání s údaji bc. Vladimíra Hrnka (ČZU v Praze, Fakulta životního prostředí, 2016)

Od bc. Vladimíra Hrnka byly přežaty měření ze dvou profilů, v Sokolově a K. Varech. Z této práce byly použity pouze profily 3, protože profil č.4 (Sokolov). Naměřené hodnoty v obou srovnávacích grafech se týkají pouze sedimentů. Největší nárůst zaznamenává Zn. Hodnoty u Cu, Ni, Pb a Cd stoupají pozvolna.



Obr. č.16: Porovnání s údaji bc. Vladimíra Hrnka (ČZU v Praze, Fakulta životního prostředí, 2016)

7. Závěr

Cílem práce byla sumarizace poznatků o vybrané skupině těžkých kovů (Ni, Zn, Cu, Pb, Cd) a jejich výskytu na vybraném úseku řeky Ohře v daném období. V bakalářské práci byly popsány těžké kovy, způsob jejich analýzy. Vzhledem ke zvyšujícímu se obsahu těžkých kovů v životním prostředí, které souvisí s aplikací různých surovin a vedlejších odpadů z průmyslové činnosti, je snahou této práce upozornit na jejich toxické účinky pro životní prostředí. Je nutné provádět podrobná dlouhodobá měření pro stanovení obsahu těžkých kovů v našich vodních tocích, protože celková kvalita našeho životního prostředí má značný vliv na lidské zdraví. Nejprve jsou v práci popisovány těžké kovy, jejich výskyt a vliv na životní prostředí.

Dále je charakterizován tok Ohře a území, kterým protéká. Ve střední části práce je popisována metodika práce, metody analýz vybraných těžkých kovů a měřicí přístroje, kterými byly analýzy prováděny. V závěrečné části byly výsledky vyhodnoceny. Výsledky by měli sloužit k celkovému vyhodnocení obsahu těžkých kovů po celé délce řeky Ohře v současné době ale i v budoucnu.

8. Seznam literatury

- Adriano, D.C., 1986: Trace elements in the terrestrial environment. New York.
- Beneš, S., 1994: Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí II. část, Praha, Ministerstvo zemědělství České republiky, ISBN 80-7084-090-0.
- Bína, J., Demek, J., 2012: Z nížin do hor: geomorfologické jednotky České republiky. Vyd. 1. Praha: Academia, 343 s., ISBN 978-80-200-2026-0.
- Broekeart, José A.C., 2002: Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas. Wiley Verlag GmbH & Co, ISBN: 3-527-30146-1.
- Cibulka, J. a kol., 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. 1. vyd. Praha: Academia. 63, 64, 69, 86, 87 s. ISBN 80-200-0401-7.
- Černohorský, T., Jandera, P., 1997: Atomová spektroskopie, Vyd. 1., Skriptum Univerzita Pardubice.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1993: Chemie prvků. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. 454, 457, 458, 1417, 1420-1422, 1456, 1459, 1462, 1491, 1494-1496 s. ISBN 80-85427-38-9.
- Horáková, M., 2007: Analytika vody. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická. 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.
- Houserová, P. a kol., 2006: Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení, chemické listy 100, str. 862 – 876.
- Chlupáč I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z., 2011: Geologická minulost České republiky. Vyd. 2 Praha: Academia, 436 s., ISBN 978-80-200-1961-5.

- Kafka, Z., Punčochářová, J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96, str. 611-617.
- Komárek, J., 2000: Atomová absorpční spektrometrie. Masarykova Univerzita. 5 – 28, 50– 76.
- Koplík, R., Čurdová, E., Mestek, O, 1997: Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech, Chemické listy 91, str. 38 – 47.
- Klouda, P., 2003: Moderní analytické metody, Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, ISBN 80-86369-07-2.
- Merian, Ernest, and Thomas W. Clarkson., 1991: Metals and their compounds in the environment. VCH.
- Pitter, P., 1999: Hydrochemie. 3. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 29, 118, 123-126, 144, 355, 365 s. ISBN 80-7080-340-19.
- Popl, M., Fähnrich J., 1999: Analytická chemie životního prostředí. 4. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 22, 23, 25, 166-167, 170, 181-186 s. ISBN 80-7080-336-3.
- Quitt, E., 1971: Klimatické oblasti Československa. Academia, Studia Geographica 16, GÚ ČSAV v Brně, 73 s.
- Remy, H., 1971: Anorganická chemie II. díl. 2. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury. 383, 386, 388, 442-444, 456-459 s.
- Rychlovský, P., Čermáková, L., Němcová, I., 2004: Spektrometrické analytické metody I. Vyd. 2. Praha: UK v Praze, Karolinum, ISBN 80-246-0776-X.
- Tomašík, M., 2010: Pohyb těžkých kovů v environmentu.
- Spěváčková, V., Knotková, J., 1998: Prvková analýza klinických materiálů – Aplikace elektrotermické atomové absorpční spektrometrie. Chem. Listy 92, 287293.
- Štěpánová, M., 2010: Mapy podnebí Česka v prostředí Google Maps. Bakalářská práce. Univerzita Palackého, Přírodovědecká fakulta. 36 s.

Internetový zdroj

- http://fzp.czu.cz/~vachm/che_pro/ch_hydro.html
- <http://ravz.cfme.net/ravz/water-chemistry.aspx>
- <https://geoportal.gov.cz>
- <http://www.agilent.com/>
- http://spa.upce.cz/metody_aas.htm
- <http://www.irz.cz>, *Integrovaný registr znečišťování [online]. [cit. 3. 4. 2007]*
- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>

- Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. [cit. 22. 3. 2008] Dostupné na: http://www.af.mendelu.cz/external/realy/agrochem/multitexty.html/biogenni_prvky/A_index_biogen.html
- (INCHEM, 1977). Environmental health kriteria 3 - Lead. 1.1.3 Metabolism. EHC 3. Dostupné na internetové adrese: <http://www.poh.cz/VHP/pop/index.html> <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc003.htm>

Legislativní materiály

- Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech
- ČSN EN ISO 5667-1 (757051). Odběr vzorků - Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků.
- ČSN EN ISO 5667-3 (757051). Odběr vzorků Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulace s nimi.
- ČSN ISO 5667-6 (757051). Odběr vzorků. Část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků.
- ČSN ISO 5667-8 (757051). Odběr vzorků. Část 8: Pokyny pro odběr vzorků srážek.

- ČSN ISO 8288 (75 7382). Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie.
- ČSN EN ISO 15586 (75 7381). Stanovení stopových prvků atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kyvetou.

Seznam použitých zkratk

- ETA-AAS - atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
- FAAS - plamenová atomová absorpční spektrometrie
- NEK-RP - Norma enviromentální kvality (průměrná)
- NEK-NPH - Norma enviromentální kvality (nepřekročitelná)
- DTI - dissolved transport index, procentuální podíl prvku
- EF - enrichment factor, faktor obohacení

9. Přílohy

Příloha č. 1 – Výsledky z měření vzorků vody a sedimentů

VODA	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
	mg/l	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
Profil 1, etapa I	0,012	0,740	2,871	0,210	0,007
Profil 1, etapa II	DL	1,630	1,124	DL	DL
Profil 2, etapa I	0,025	0,910	2,415	0,560	0,007
Profil 2, etapa II	0,037	2,500	4,568	4,010	0,025
Profil 3, etapa I	0,011	7,330	2,100	0,244	0,007
Profil 3, etapa II	0,009	0,720	2,320	0,276	0,002
Profil 4, etapa I	DL	0,780	1,214	DL	DL
Profil 4, etapa II	DL	1,020	1,648	DL	DL
SEDIMENT	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Profil 1, etapa I	81,150	11,200	11,900	29,000	0,156
Profil 1, etapa II	48,680	12,100	9,700	30,000	0,112
Profil 2, etapa I	57,900	9,800	12,400	29,000	0,217
Profil 2, etapa II	56,400	9,300	11,000	31,000	0,139
Profil 3, etapa I	148,900	42,100	43,200	149,000	0,624
Profil 3, etapa II	111,900	75,900	18,700	67,000	0,384
Profil 4, etapa I	111,700	35,900	18,700	90,000	0,392
Profil 4, etapa II	165,200	66,600	36,300	60,000	0,595

Vysvětlivky: DL = pod detekčním limitem přístroje, nestanovitelné

Příloha č.2 – Protokol o odebíraném vzorku

Protokol – odběr vzorku z vody

Důvod odběru:.....
.....

Označení bodu odběru:
.....

Datum: den..... měsíc rok Výše vodní
hladiny..... objem..... Doba: zahájení
konec odběru.

Způsob odběru: Odběr z
hloubky od do m

Pozorování na místě odběru: Ledový pokryv: se sněhem.....bez
sněhu..... Zákal způsobený částicemi sedimentu.....
/planktonu Barva..... Pach
Vodní rostliny..... pod povrchem (submersní) Úplně nebo částečně
plovoucí popř. vyčnívající (emersní)

Průtok přítoků: (vysoký/střední/nízký):..... Teplota
vzduchu:..... Síla větru:
..... Směr větru:
..... Oblačnost (%):
.....

7

Poznámky:
.....
.....
.....

Terénní měření

Teplota vody pH
.....
.....

Poznámky k úpravě vzorků, zvláště konzervaci:

.....
.....
.....
.....

8

Protokol o odběru vzorku vody (vzor)

Místo odběru vzorku, označení vzorku*: Typ vzorku (povrchová vod, odpadní voda apod.):*

Dat. a čas odběru*: Způsob odběru*: (P-prostý, S-směsný, Rručně, AUT-aut. vzorkovač

Klimatické podmínky v době odběru

vzorku*: _____ Pozn.*:(např.
konzervace vzorků _____

Odebral*: _____

Použité vzorkovnice: Teplota vzorku při příjmu do laboratoře:

vz.1 _____	vz.1 _____
vz.2 _____	vz.2 _____
vz.3 _____	vz.3 _____
vz.1 _____	vz.1 _____
vz.2 _____	vz.2 _____
vz.3 _____	vz.3 _____
vz.1 _____	vz.1 _____
vz.2 _____	vz.2 _____
vz.3 _____	vz.3 _____
vz.4 _____	vz.4 _____

Příloha č. 3 – Tabulka teplotních hodnot

PROFIL	DOBA ODBĚRU	TYP ODBĚRU	Teplota(°C)	
			VODA	VZDUCH
1	I. etapa	voda	18,4	22,3
		sediment	18,4	22,3
	II. etapa	voda	12,6	14,7
		sediment	12,6	14,7
2	I. etapa	voda	18,9	20,3
		sediment	18,9	20,3
	II. etapa	voda	18,3	18,6
		sediment	18,3	18,6
3	I. etapa	voda	24,1	24,5
		sediment	24,1	24,5
	II. etapa	voda	15,9	16,9
		sediment	15,9	16,9
4	I. etapa	voda	23,7	24,2
		sediment	23,7	24,2
	II. etapa	voda	16,1	17,8
		sediment	16,1	17,8

