

Univerzita Hradec Králové

Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2016

Simona Klímová

Univerzita Hradec Králové

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyziky

Fyzikální biomonitoring, atomová spektroskopie, přístrojová technika

Bakalářská práce

Autor: Simona Klímová

Studijní program: B1701 Fyzika

Vedoucí práce: Ing. Lidmila Hyšplerová, CSc.

Odborní konzultanti: dr. hab. Małgorzata Rajfur
Ing. Stanislav Eminger, PhD.

Oponent: Ing. Karel Radocha, PhD.

Hradec Králové

2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala pod vedením vedoucí práce samostatně a uvedla jsem všechny použité prameny a literaturu.

V Hradci Králové dne.....

.....

Simona Klímová

Poděkování:

Děkuji paní ing. L. Hyšplerové, CSc. za zadání zajímavého tématu a vedení mé bakalářské práce. Můj dík patří také panu ing. S. Emingerovi za umožnění stáží v EMPLA HK, paní dr. hab. M. Rajfur za pomoc při experimentech a sestavování publikace při mých pobytech a odborné stáži na Přírodovědno-technické fakultě Univerzity Opole.

Anotace

KLÍMOVÁ Simona: Fyzikální biomonitoring, atomová spektroskopie, přístrojová technika.

Hradec Králové: Přírodovědecká fakulta Univerzity Hradec Králové, 2016. Bakalářská práce, 39 s.

V teoretické části je uveden přehled biomonitoringu toxických kovů, princip atomového spektrometru pro stanovení rtuti AMA, vyhodnocování spektroskopických dat a modelování emisí tuhých znečišťujících látek (TZL). V experimentální části jsou uvedeny výsledky stanovení rtuti ve vzorcích bioindikátorů, hřibovitých hub *Boletus badius* 2014 z okolí devíti referenčních bodů dlouhodobě sledované česko-polské přeshraniční oblasti. Jsou zde uvedeny i výsledky modelování TZL pomocí programu SYMOS'97. Práce bude sloužit jako pomocný učební text pro studenty bakalářského studijního programu "Fyzikální měření a výpočetní technika" pro jejich exkurze a odborné praxe. V samostatné příloze práce je uvedena fotodokumentace ze sběrů bioindikátorů a půdy z okolí devíti referenčních bodů 2016.

Klíčová slova: biomonitoring, stanovení rtuti v bioindikátorech, modelování emisí TZL, SYMOS'97

Annotation:

KLÍMOVÁ Simona: Physical biomonitoring, atomic spectroscopy, instrumentation. Hradec Králové: Faculty of Science, University of Hradec Králové, 2016. Bachelor Degree Thesis. 39 s.

In the theoretical part is an overview of biomonitoring of toxic metals, the principle of the mercury atomic spectroscopy AMA, evaluating of spectroscopic experiments . and modeling PM emissions. In the experimental part are results of determination of mercury in samples of bioindicators mushrooms *Boletus badius* 2014, around nine reference points from long monitored Czech-Polish border area. There are the results of PM modeling using of software SYMOS'97 too. Thesis will be used as an auxiliary textbook for students of bachelor study program "Physical measurements and computer equipment" for their excursions and professional practics. In the independent appendix is presented photo documentation from biomarkers and soil collections around nine reference points 2016.

Keywords: biomonitoring, determination of mercury in bioindicators, modeling SPM emissions, SYMOS'97

OBSAH:

1. ÚVOD.....	8
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1 Emise a imise tuhých znečišťujících látek z energetických zdrojů.....	9
2.2 Biomonitoring toxických kovů, bioindikátory.....	14
2.3 Atomová absorpční spektrometrie, rtuťový analyzátor AMA.....	16
2.4 Vyhodnocování výsledků spektroskopických měření.....	19
2.5 Základní charakteristiky výpočtů znečištění ovzduší SYMOS'97.....	21
3. ÚKOLY A CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE.....	26
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
4.1 Odběry vzorků bioindikátorů v referenčních bodech.....	27
4.2 Rtuťový analyzátor AMA 254, metoda měření.....	29
4.3 Výsledky měření obsahu rtuti v bioindikátoru <i>Boletus badius</i>	32
4.4 Výsledky modelování pomocí SYMOS'97.....	36
4. DISKUSE A ZÁVĚRY.....	37
5. POUŽITÁ LITERATURA.....	39

PŘÍLOHY:

1. ODBĚR VZORKŮ BIOINDIKÁTORŮ V REFERENČNÍCH BODECH

1. ÚVOD

Přeshraniční oblast Královéhradeckého a Opolského kraje zasahují emise ze dvou velkých elektráren spalujících uhlí. Jsou to elektrárna v Opatovicích nad Labem a Elektrárna v Opole. Elektrárna Opatovice (EOP a.s.) má výjimečné postavení pro svou polohu ležící v hustě zalidněné oblasti mezi krajskými městy Hradcem Králové a Pardubicemi. Elektrárna Opole je rovněž umístěna v blízkosti velkoměsta. Volba jejich polohy byla záměrná pro plánované zásobování přilehlých aglomerací teplem. Obě elektrárny jsou v blízkosti přeshraniční rekreačně využívané oblasti s několika národními parky. V minulosti emise z velkých uhelných elektráren představovaly pro tuto oblast mimořádně velkou ekologickou zátěž. Z těchto důvodů vedení obou firem přikládá vysokou důležitost využívání nejmodernějších technologií při odprašování, odsiřování a odstraňování oxidů dusíku ze spalin.

Směrnice 2010/75/EU Evropského parlamentu a Rady o průmyslových emisích zavedla nové a přísnější mezní hodnoty emisí, které jsou závazné pro spalovací zařízení v EU od ledna 2016. Tato ustanovení by měla předejít, snížit a v nejvyšší možné míře odstranit znečištění vyplývající z průmyslové činnosti. Finančně velmi náročné měřicí přístroje v obou elektrárnách kontinuálně monitorují obsah emisí ve spalinách. Hustá síť stanic automatického imisního monitoringu nepřetržitě monitoruje emise v dané oblasti. Aby bylo možné zjišťovat výši příspěvku sledovaného zdroje, je potřeba pravidelně provádět výpočet rozptylu kouřové vlečky zdroje. V České republice je od roku 1998 pro velké zdroje emisí povinně zaveden "Výpočet znečištění ovzduší z bodových a mobilních zdrojů SYMOS 97, „Systém modelování stacionárních zdrojů“.

V poslední době je pozornost zaměřována na emise rtuti z velkých spalovacích zdrojů a to jak po stránce metod diskontinuálních i kontinuálních stanovení, tak i z hlediska modelování emisí tuhých znečišťujících látek, pomocí nichž k rozptylu těžkých kovů ze spalovacích zdrojů dochází.

Je vytipováno devět příhraničních referenčních bodů, které jsou ze strany EOP a.s. součástí pravidelně sledované sítě v rámci modelování SYMOS. Toto rekreační území je, ve spolupráci s PřF UHK a WPT UO v rámci biomonitoringu toxických kovů podporovaném projekty EU, na česko-polské přeshraniční oblasti dlouhodobě monitorováno.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Emise a imise tuhých znečišťujících látek z energetických zdrojů

Při **spalování fosilních paliv**, ale i dřeva a biomasy, vznikají v menší míře také produkty, které podle současné legislativy v ochraně ovzduší patří mezi základní znečišťující látky. Jsou to: oxid uhelnatý – CO, oxid siřičitý - SO₂, oxidy dusíku - NO_x (suma NO + NO₂, tuhé znečišťující látky (TZL) a organické látky, vyjádřené jako celkový organický uhlík (TOC).

Tyto **znečišťující látky** jsou svým původem vznik součástí paliva nebo okysličovačla a ve výše uvedené formě se do ovzduší dostávají v důsledku uvolnění tepla obsaženého v palivu spalovacím procesem. Tak jak vystupují ze zdroje znečišťování, (u kotelny z komína), označujeme jako **emise** a jejich maximální povolená koncentrace je omezena podle zákona o ovzduší a navazujícími předpisy tzv. **emisními limity**.

Dle zákona č. 76/2002 o integrované prevenci a omezování znečištění, jsou nejlepší dostupné techniky **BAT** (*Best Available Techniques*) definované jako nejúčinnější a nejpokročilejší stadium vývoje technologií a činností a způsobů jejich provozování, navržených k předcházení, příp. k omezování emisí a jejich dopadů na životní prostředí.

Česká republika se po vstupu do EU řídí **emisními limity dle směrnice Evropského Parlamentu a rady 2010/75/EU** o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezení znečištění). Směrnice stanovuje s platností **od 1.1 2016 přísnější emisní limity** pro spalovací zařízení s tepelným příkonem nad 50 MW [1].

V **českém právním řádu** byla tato směrnice zapracována **Vyhláškou 415/2012 Sb. Emisní limity** udávají nejvyšší přípustné hodnoty množství emisí znečišťujících látek vypouštěných ze zdrojů znečišťování ovzduší (spalovací zařízení apod.). Jsou stanoveny na základě nejlepších dosažitelných prostředků BAT, vedoucích k omezení emisí s důsledným používáním moderní techniky a jejího maximálního provozního využívání [2].

Zařízení ke spalování paliv o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším, bez ohledu na typ použitého paliva, jsou podle **Směrnice 2010/75/EU** o průmyslových emisích zařazována jako zdroje **LCP** (*Large Combustion Sources*) –

zvláště velké spalovací zdroje. Jedná se převážně o veřejnou energetiku, tj. zařízení pro výrobu tepla a elektrické energie.

Koncentrace emisí znečišťujících látek se vyjadřují buď hmotnostní koncentrací ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nebo až $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ pro dioxiny) nebo u plyných znečišťujících látek objemovou koncentrací v ppm (1 cm^3 znečišťující látky v 1 m^3 směsi, tj. 10-4 %). Hmotnostní koncentrace je nutno uvádět a přepočítávat na normální podmínky (tlak a teplota).

.V České republice jsou emisní limity dány zákonem o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb. [2]. Od roku 2016 mají zařízení povinnost začít postupně plnit emisní limity podle přílohy č. V směrnice IED. Stacionární spalovací zdroje patří mezi jmenovitě určené technologie, pro které jsou stanoveny tzv. **specifické emisní limity**. Tato omezení souvisí s ochranou klimatického systému Země.

Znečišťující látky rozptýlené v ovzduší se v tzv. přízemní vrstvě, tj. tam, kde jsou obsahem ovzduší, které dýcháme, označují jako **imise** a nejvyšší dovolené koncentrace těchto látek jsou opět omezeny zákonnou normou ve formě **imisních limitů**.

Problematika imisí a dovolených **imisních koncentrací je poněkud složitější a je zpracována v Nařízení vlády č. 350/2002 Sb.** Obecně platí, že čím delší expozice (doba trvání příslušné koncentrace znečišťující látky v ovzduší), tím nižší je dovolená koncentrace této látky. Neomezené trvání koncentrace bez prokázaného vlivu na lidský organismus (zdraví lidí) je vyjádřeno tzv. **ročním imisním limitem**, nejvyšší přípustnou krátkodobou koncentrací znečišťující látky vyjadřuje tzv. **1 hodinová maximální koncentrace**. Pro běžnou potřebu vyjádření stavu znečištění v ovzduší a pro regulaci zdrojů znečištění se používají všeobecně známé **maximální přípustné 24 hodinové koncentrace**, pro hodnocení CO je zaveden tzv. 8 hodinový klouzavý průměr. Kromě imisních limitů NV č. 350/2002 Sb. zavádí i tzv. **meze tolerance** jako hodnoty, o které mohou být příslušné imisní limity v daném roce překročeny. Pro účely ochrany zdraví lidí jsou imisní limity a meze tolerance stanoveny pro tyto látky: SO₂, PM₁₀ (frakce TZL menší než cca 10 μm), NO₂, Pb, CO, benzen, Cd, NH₃, As, Ni, Hg a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH).

Pojem **aerosolové částice** je využíván podle normy ČSN EN 12341 jako překlad pojmu **ParticulateMatter** (PMX) pro hodnocení kvality ovzduší (ať už vnějšího, vnitřního nebo přímo pracovního). Pomocí PMX se aerosolové částice dělí dle

aerodynamického průměru, kdy X je označením horní meze velikosti částic v μm (nejčastěji PM10, PM2,5, PM1, PM0,1). Částice o větším aerodynamickém průměru nebývají sledovány, protože se v dýchacím ústrojí člověka nezachycují.

Zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší tyto částice označuje jako **tuhé znečišťující látky**, norma ČSN EN 13241 je označuje jako **prach**. Přičemž v obou případech jde o sledování částic v odpadních plynech. V minulosti byly tyto aerosolové částice označovány také jako **polétavý prach**.

Mlha je kapalná aerosol, který vznikl kondenzací přesycených vodních par.

Opar je v principu totéž co mlha, ale ovlivňuje viditelnost v atmosféře.

Dým je označení aerosolu složeného z pevných částic o aerodynamickém průměru menším než $0,05 \mu\text{m}$.

Kouř se skládá z pevných nebo kapalných částic, které vznikly kondenzací plyných produktů nedokonalého spalování a kondenzací přesycených par.

Smog je aerosol tvořený pevnými a kapalnými částicemi, který vzniká především fotochemickými reakcemi UV záření, uhlovodíků a oxidů síry.

Oblak je aerosol s viditelným rozhraním a s hustotou alespoň o 1% větší než je hustota okolního vzduchu.

Popílek je označení pro částice popela, které jsou unášeny kouřovými plyny.

Saze je aglomerát (shluku) částic, které vznikly nedokonalým spálením uhlíkatého materiálu. Podle schopnosti částic vstupovat do dýchacích cest a usazovat se tam se rozeznávají tři velikostní frakce – částice vdechovatelné, thorakální a respirabilní.

Vdechovatelné částice s průměrem 10 až $100 \mu\text{m}$. jsou pro člověka neškodné, protože se zachytávají nejdále v nosohltanu a dál do dýchacího traktu se nedostanou. Pohybem řasinkového epitelu v nosní dutině jsou spolu s hlenem transportovány do nosohltanu a pak spolknuty nebo vykašlány či vykýchány.

Thorakální částice s průměrem 4 až $10 \mu\text{m}$ vdechováním pronikají za hrtan. Dostávají se až do průdušek, kde dochází k jejich usazování a tím ke zdravotním problémům. Krátkodobé působení zvyšuje celkovou nemocnost a úmrtnost, převážně onemocnění kardiovaskulárního a dýchacího systému. Dlouhodobě zvýšené koncentrace snižují funkci plic, zvyšují nemocnost dýchacího systému a zkracují délku života. Tyto účinky jsou uváděny i při průměrné roční koncentraci menší než $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Rizikem jsou i **adsorbované látky s karcinogenními a mutagenními účinky**.

Respirabilní částice jsou ty s aerodynamickým průměrem menším než $4 \mu\text{m}$. Mohou vstupovat až do plicních sklípků a jsou tím tedy nejnebezpečnější [4], [5].

V poslední době se tedy pozornost začíná věnovat frakci PM_{2,5} příp. PM₁, protože svým pronikáním hlouběji do plicního systému způsobují nejzávažnější zdravotní problémy. Při dlouhodobém působení průměrných ročních koncentrací nad 10 µg/m³ se začíná snižovat délka dožití.

Primární částice se do ovzduší dostávají jako emise ze zdrojů znečišťujících ovzdušínebo re-emisí již usazených částic. Může jít o **znečištění antropogenní nebo přirozeného původu**.

Antropogenní zdroje emisí se dělí na zdroje bodové (komíny a výduchy), liniové (silnice) a plošné (průmyslové a zemědělské plochy, sídelní aglomerace).

Podle **REZZO** (*Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší*) jsou zdroje látek znečišťujících ovzduší rozděleny na stacionární a mobilní.

REZZO 1 zahrnuje velké stacionární zdroje znečišťování. Jde o bodové zdroje, stacionární zařízení ke spalování paliv s tepelným výkonem nad 5 MW a zařízení zvláště závažných technologických procesů.

Těžké kovy jsou kovy o hustotě vyšší než 5g/cm³, patří mezi ně např. železo, měď, zinek, chrom, nikl, kadmium, olovo a rtuť. Některé z nich jsou pro živé organismy nezbytné (železo, měď, zinek), ovšem při vyšších koncentracích jsou toxické, jiné jsou jedovaté při všech koncentracích (olovo, rtuť, kadmium).

Velká část těžkých kovů rozptýlených nyní v půdě, atmosféře a organismech se na svoje místo dostala zásluhou lidské činnosti, v některých případech (olovo, rtuť) je jejich množství v biologických cyklech několikasetnásobně vyšší než by odpovídalo přirozenému pozadí.

V atmosféře pochází většina těžkých kovů z antropogenních činností ve formě aerosolu či popílku. Z tohoto hlediska jsou **hlavní antropogenní polutanty olovo, kadmium, arsen a rtuť**. U většiny kovů je to metalurgický průmysl, **spalování fosilních paliv**, prašné provozy, automobilová doprava, k uvolňování kovů dochází při průmyslových procesech, kde se využívají [4].

Akumulace a geochemické cykly těžkých kovů v půdě závisí rozhodujícím způsobem na hodnotě pH půdy - pokud dojde k okyselení, např. v důsledku kyselých dešťů, těžké kovy se uvolňují a jsou více pohyblivé v půdním roztoku a snáze přijatelné rostlinami, případně vyplavované do spodních vod.

Těžké kovy přijaté organismy se z větší části opět vylučují, část z nich ovšem zůstává v organismu natrvalo a usazuje se v některých orgánech, u živočichů zpravidla v kostech, zubech, ledvinách a játrech. Z hlediska životního prostředí a jeho ochrany lze

za nejvíce nebezpečné označit tyto chemické prvky: **rtuť, kadmium, olovo, arzén a chrom**. Jako **rizikové** k nim přistupují ještě **mangan, nikl, vanad a radon**.

Radon je plyn, který se rozkládá a jeho dceřinné produkty jsou nebezpečné částice radioaktivních izotopů. Mezi prvky značné toxicity lze zařadit i prvek thalium, který je však v ČR málo sledován nebo není detekován. Jeho koncentrace jsou v Evropě oproti prvkům podobné nebezpečnosti velice nízké.

Podle platných zákonů o ochraně ovzduší před znečišťujícími látkami se přiřazují k uvedeným chemickým prvkům ještě kobalt a měď. Pro určité technologie je nutno sledovat další chemické prvky, z nichž lze uvést: selen, antimon, vanad, cín, vizmut, berylium a ještě řadu dalších. V ovzduší nebo v tuhých podílech ovzduší, tj. v prašnosti, je koncentrační zastoupení všech uvedených prvků malé. Také v dalších složkách životního prostředí je jejich obsah nízký. Pro tyto nízké koncentrace chemických prvků, které nepřesahují hodnotu 1000 ppm tj. 1000 mg. kg⁻¹ (0,01 %), je nejlépe použitelný a správný termín **stopový prvek**.

Těžké kovy se v atmosféře vyskytují v plynné i pevné formě i když v **plynné formě** pouze výjimečně (**Hg**). Těžké kovy jsou silně obohaceny na povrchu částic hlavně ve formě chemických sloučenin. Čím je částice menší, tím hůře sedimentuje, má tedy delší dobu setrvání v ovzduší a má díky relativně velkému povrchu i schopnost vázat na svůj povrch další škodliviny.

Rtuť - Hg - je jediný kov který je při pokojové teplotě kapalný a vypařuje se. Její atomová hmotnost je 200,59, měrná hmotnost při 20 °C je 13,546 g/cm³. Svými chemickými vlastnostmi se rtuť podobá drahým kovům. Vlhký vzduch ji na rozdíl od suchého okysličuje a vede k povrchové tvorbě tenké vrstvy oxidu rtuťnatého. V ovzduší se rtuť vyskytuje buď v atomárních parách, tj. volná, nebo vázaná chemicky či fyzikálně na tuhých částicích. Rtuť se z ovzduší velice snadno vymývá ve formě mokré depozice, zejména pokud mají srážky nižší pH. V půdě snadno sorbuje zejména na silikátové půdní horniny.

Jedním z nejdůležitějších procesů při vzniku organokovových sloučenin rtuti je proces methylace, tj. přeměna anorganických forem rtuti na organokovové sloučeniny, které mají lipofilní charakter, což umožňuje jejich vstup do organismu a pohyb v něm. Methylace probíhá v anaerobních i aerobních podmínkách, v redukčním i oxidačním prostředí [5].

Zatímco u ostatních kovů jsou antropogenní emise mnohonásobně vyšší než přírodní emise, v případě rtuti je její přírodní emise souměřitelná s antropogenní. Hlavním

zdrojem přírodních emisí rtuti je mořský aerosol a vulkanická činnost. Rtuť obsažená v mořských a jezerních sedimentech se uvolňuje do ovzduší za vzniku methylrtuti a je tak schopna dálkového přenosu.

Přírodní pozadřové koncentrace rtuti nejsou konstantní ani nad oceány. Výkyvy teploty v rovníkových oblastech způsobují různou míru evaporace a následné deposice nad plochami ve vyšších zeměpisných šířkách [5].

2.2 Biomonitoring toxických kovů, bioindikátory

Jako **biomonitoring** je označováno použití flóry a fauny pro hodnocení znečištění životního prostředí. Organismy, které jsou k tomuto účelu používány, se označují jako **bioindikátory**.

V evropských zemích jsou od roku 1990, s periodou 5 let, realizovány výzkumy, které se týkají těžkých kovů kumulovaných v určitých druzích mechů. Výzkumy jsou prováděny v rámci International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. V roce 2005 se programu účastnilo 28 států, mezi nimi také Česká republika.

Biomonitoring, který byl realizován s použitím lišejníků, se týkal hlavně hodnocení kyselosti atmosférického aerosolu, hodnocení znečištění těžkými kovy a jinými stopovými prvky, a dále hodnocení znečištění přírodního prostředí radionuklidy. Série zkoumání, která byla realizována v mnoha evropských zemích, byla započata v roce 1970 po zveřejnění lišejníkové stupnice, která uváděla prahové obsahy oxidu siřičitého ve vzduchu, nad kterými dochází k zániku některých druhů lišejníků. Příkladem použití zjednodušené verze této stupnice byl program „Air Pollution Project Europe”.

Hřibovité houby *Boletus badius* hřib hnědý jsou v současné době využívány zejména k biomonitoringu aktivity radionuklidu Cs-137, který se dostal do půdy spadem po Černobylské havárii v r. 1986. Bylo zjištěno, že příčinou různé aktivity ¹³⁷Cs v půdě, měřené na území několika metrů čtverečních, ve stejných půdních podmínkách, může být i translokace tohoto radionuklidu vyvolaná druhem rostlin v lesích, kde jsou houby pravděpodobně nejdůležitějším biologickým faktorem [6].

Dalším poznatkem je, že v plodnicích hub *Boletus badius*, v přepočtu na suchou hmotu, koncentrace Cs-137 je několikanásobně větší než v půdě. [7]. V roce 2007 byla naměřena v nejméně kontaminovaných regionech Evropy aktivita v plodnici houby *Boletus badius* cca 10 kBq/kg čerstvé masy [8]. V místech rozkladu plodnice se tato aktivita ve vrchních vrstvách půdy dokonce může zvětšovat o 20 až 90 % ve srovnání s půdou, ve které se nachází podhoubí. Bylo zjištěno, že aktivity radiocesia i koncentrace toxických kovů se v různých částech plodnic, zejména u hřibovitých hub, výrazně liší [9]. Získané výsledky měření plošné aktivity radioaktivního cesia v lesní půdě a aktivity v sušině vzorků hub *Boletus badius* potvrzují, že tyto hodnoty již nepřekračují průměrné hodnoty aktivit ¹³⁷Cs z oblastí prokazatelně nezasažených radioaktivním spadem po černobylské havárii. Výzkum koncentrace toxických kovů v houbách *Boletus badius*, umožňuje vyznačení pásem znečištění a směry jeho šíření.

Pro **posouzení kontaminace bioindikátorů toxickými kovy** jsou v některých publikacích používány tzv. *ukazatele koncentračního poměru CR (Concentration ratios)*. K těmto výpočtům jsou využívány koncentrace a aktivity měřené pouze v organické vrstvě půdy, která je, z hlediska kontaminace jak radioaktivním cesiem, tak toxickými kovy, nejvýznamnější. V nižších půdních vrstvách je stabilní cesium pevně vázáno ke zde se vyskytujícím minerálům a příjem prostřednictvím kořenů je oproti organickým horizontům značně omezen [10].

Byly definovány tzv. biokoncentrační faktory pro celé houby BCF (klobouk a první třetina třeně)

$$BCF = \frac{M}{M_{so}} \quad (1)$$

BCF (*Bioconcentration factors*) biokoncentrační faktor pro celé houby
M (*the mean concentration of the metal in the mushrooms*) koncentrace stopových kovových prvků v houbách
M_{so} (*the mean concentration of the metal in the soil*) koncentrace kovových mikroprvků v půdě

$$BCF_c = \frac{M_c}{M_{so}} \quad (2)$$

BCF_c (*Bioconcentration factors of the cup*) biokoncentrační faktor pro klobouky
M_c (*the mean concentration of the metal in cap*) koncentrace stopových kovových prvků v kloboukách

M_{so} (the mean concentration of the metal in the soil) koncentrace kovových mikroprvků v půdě

$$BCF_{s} = \frac{M_{s.}}{M_{so}} \quad (3)$$

BCF_s (Bioconcentration factors of the stalk) biokoncentrační faktor pro třeně
M_s (the mean concentration of the metal in stalk) koncentrace stopových prvků v třeni

2.3 Atomová absorpční spektrometrie, rtuťový analyzátor AMA

Atomová absorpční spektrometrie AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*) je založena na absorpci záření volnými atomy v plynném stavu, které vznikají v atomizátorech. Volné atomy v plynném stavu absorbují fotony určité energie, záření o určité vlnové délce. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovovaných atomů. Metoda umožňuje stanovení více než 60 prvků, kovových prvků a metaloidů [10].

Absorbance A ve vztahu ke koncentraci atomů a délce absorpčního prostředí je vyjádřena

základními vztahy:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\kappa \cdot N \cdot l} \quad (4)$$

$$A = \log I_0/I = \kappa \cdot N \cdot l \quad (5)$$

I₀, I je intenzita záření před a po průchodu absorpčním prostředím,
N, počet volných atomů v jednotce objemu,
κ, atomový absorpční koeficient, vztažený na jeden atom, je možno udat hodnoty absorpčního koeficientu pro různý profil absorpční čáry

Pro celý profil absorpční čáry je vyjádřena integrální hodnota absorpce a absorpčního koeficientu. Pro praktické využití atomové absorpce musí být emisní čára vždy užší než absorpční a v průběhu měření nebo kalibrace se nesmí měnit stupeň

atomizace. Teoreticky je tedy závislost absorbance na koncentraci volných atomů a při zachování konstantního stupně atomizace i na koncentraci prvku v roztoku, lineární.

Původ odchylek kdy při vyšších hodnotách absorbance je pravidelně pozorován ohyb závislosti ke koncentrační ose. Uplatňuje se vliv rezonančního rozšíření emisní čáry ve výbojkách, vliv hyperjemné struktury atomových čar u lehkých nebo naopak těžkých prvků, kde vzdálenost čárových komponent ve spektru je menší než šířka čáry, rušení emisních čar vzácného plynu z náplně výbojky, část záření zdroje, dopadajícího na detektor, nepodléhá absorpci v atomizátoru a vznik difuzně rozptýleného záření na kapičkách aerosolu. Pak platí upravené vztahy, kde veličina I' zahrnuje tyto vlivy

$$A = \log (I_0 + I') / (I + I') \quad (6)$$

$$\lim_{A \rightarrow \infty} A = \log (I_0 + I') / I' \quad (7)$$

Při atomové absorpční spektrometrii ze zdroje primárního záření (výbojka s dutou katodou zhotovená ze sledovaného prvku), vystupuje záření emisních čar prvku. Záření prochází absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují vhodné vlnové délky dopadajícího záření. Monochromatické záření vhodného zdroje je absorbováno volnými atomy stanovovaného prvku v základním stavu. Monochromátor izoluje vybranou čáru (zpravidla rezonanční). V detektoru je měřeno zeslabení toku původního záření

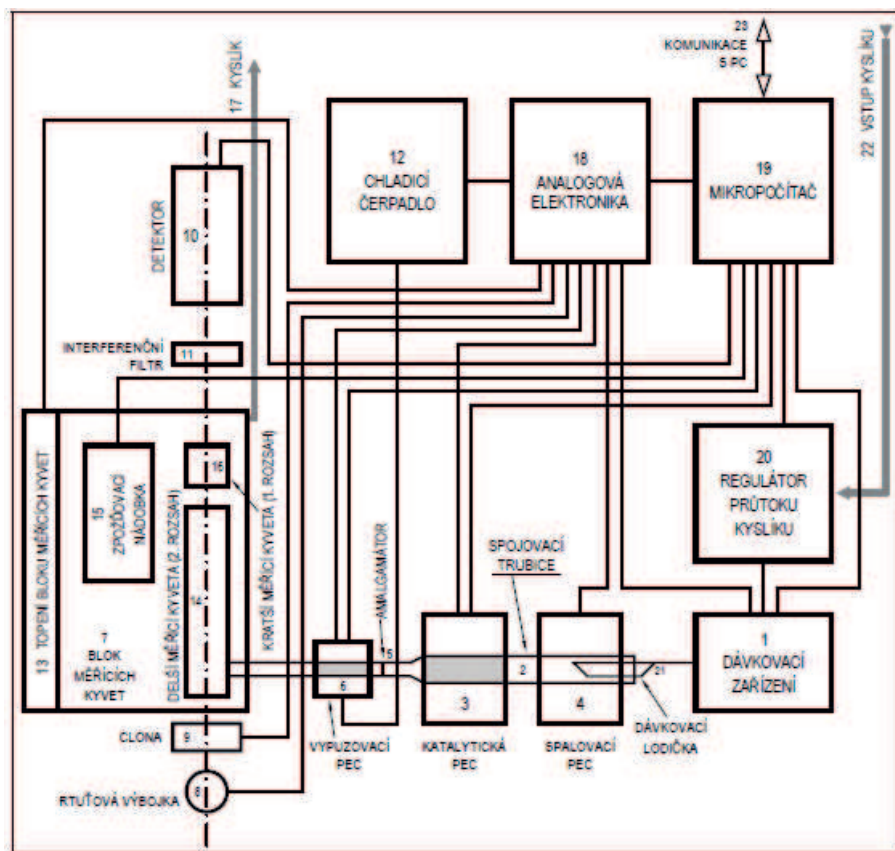
Podstatnými součástmi atomového absorpčního spektrometru je zdroj monochromatického záření, absorpční prostředí, mřížkový monochromátor, fotonásobič jako detektor se zesilovačem a zařízení pro záznam absorbančního signálu. Záření zdroje je modulováno mechanicky nebo elektricky s určitou frekvencí. Zesilovač pak pracuje na souhlasné frekvenci. Tímto uspořádáním se eliminuje rušící emise prvků a kontinuální emise v atomizátoru. Signál detektoru je po zesílení elektronicky zpracován na poměr I/I_0 .

Rtuťový analyzátor AMA (*Advanced Mercury Analyser*) je označení jednoúčelových atomových absorpčních spektrometrů vyvinutých a vyráběných v ČR fy Altec s.r.o. pro stanovení celkového obsahu rtuti (THg) v pevných i kapalných vzorcích bez potřeby předchozí úpravy vzorku (mineralizace, separace) [10].

Termooxidační metoda stanovení celkového obsahu rtuti ve vzorku spočívá v tepelném rozkladu vzorku v proudu kyslíku, uvolnění veškerých sloučenin rtuti z

rozloženého vzorku a jejich redukci na elementární rtuť. Ta je po průchodu spalin katalytickou trubicí zachycena ve zlatém amalgamátoru, ze kterého je poté uvolněna všechna zároveň a odvedena do systému kyvet, kde je změřena absorpance vzniklých atomových par rtuti při vlnové délce 253,65 nm.

Bylo vyvinuto několik přístrojů využívajících tuto metodu. Dva z nich jsou české výroby, Stopový analyzátor rtuti TMA-254 (*Trace Mercury Analyzer*) (1985) a jeho nástupce Zdokonalený rtuťový analyzátor AMA-254 (*Advanced Mercury Analyzer*) (1990). Oba byly vyvinuty firmou Altec, s.r.o. CZ [10].



Obr.1. Schema AMA 254 [10].

2.4 Vyhodnocování výsledků spektroskopických měření

Vyhodnocení výsledků spektroskopických měření se provádí podle Deana a Dixona **nejméně ze tří hodnot absorbance** pro každou koncentraci prvku. Vypočte se směrodatná odchylka, variační koeficient a interval spolehlivosti střední hodnoty absorbance pro 95% statistickou jistotu [10].

Validace metody je proces potvrzení výkonnostních charakteristik a omezení metody a identifikace vlivů, které mohou tyto charakteristiky změnit. Určuje, jaké analyty je metoda schopna stanovit, v jakých matricích, za přítomnosti jakých interferujících složek. A rovněž vypovídá o úrovni přesnosti a správnosti, jaké lze za daných podmínek dosáhnout.

Validačními parametry jsou: selektivita a specifičnost, mez detekce, mez stanovitelnosti, pracovní a lineární rozsah, správnost, přesnost, robustnost, výtěžnost, citlivost, nejistota měření [14].

Selektivita je rozsah, do kterého je možné stanovit analyt bez ovlivnění interferencemi. Metoda, která je naprosto selektivní, je označována jako metoda specifická pro daný analyt, popř. skupinu analytů.

Mez detekce (MD) je nejnižší detekovatelná koncentrace analytu za podmínek zkoušky, ale nemusí být nutně kvantifikována. Určuje se jako odezva slepého vzorku plus trojnásobek odhadu směrodatné odchylky (17).

$$MD = y_0 + 3 \cdot s_0 \quad (8)$$

Mez stanovitelnosti (MS) je nejnižší koncentrace analytu, která může být stanovena s přijatelnou přesností (opakovatelností) a správností za uvedených podmínek zkoušky. Určuje se jako odezva slepého vzorku plus desetinásobek odhadu směrodatné odchylky (18).

$$MS = y_0 + 10 \cdot s_0 \quad (9)$$

Pracovní rozsah je soubor hodnot koncentrací, pro něž leží chyba měřicího zařízení uvnitř stanovených mezí.

Linearita je schopnost metody poskytnout výsledky zkoušky přímo úměrné koncentraci analytu.

Správnost udává těsnost shody mezi výsledkem zkoušky a přijatou referenční hodnotou. U obou přístrojů byla stanovena analýzou referenčních materiálů o známé koncentraci jednotlivých analytů.

Přesnost je těsnost shody mezi nezávislými výsledky zkoušek získanými za předem specifikovaných podmínek. Nejběžnějšími mírami přesnosti jsou opakovatelnost a reprodukovatelnost.

Opakovatelnost se získá měřením za podmínek opakovatelnosti, tj. stejnou metodou, na stejném materiálu, v téže laboratoři, stejným pracovníkem na stejném přístroji v krátkém časovém období.

Reprodukovatelnost lze získat měřením za podmínek reprodukovatelnosti, tj. stejnou metodou, na stejném materiálu, ale v jiné laboratoři, jiným pracovníkem na jiném přístroji.

Robustnost je schopnost analytického postupu zůstat netečný vůči malým, ale záměrným změnám parametrů metody.

Výtěžnost udává poměr množství analytu získaného danou metodou k přijaté referenční hodnotě. Získá se měřením certifikovaných referenčních materiálů nebo výpočtem z měření obohacených a neobohacených vzorků sledovanými analyty.

Citlivost je podíl změny výstupního signálu měřicího přístroje a odpovídající změny vstupního signálu. Pro lineární závislost kalibrační přímky je to její směrnice. Lze ji určit metodou nejmenších čtverců nebo experimentálně za použití vzorků o různé koncentraci analytu.

Nejistota měření je parametr přidružený k výsledku měření, který charakterizuje rozptyl hodnot, které by mohly být důvodně přisuzovány k měřené veličině. Na velikost celkové nejistoty mají vliv dílčí nejistoty, které vstupují do procesu, např. nejistota objemu, vážení, nejistoty referenčních materiálů, nejistota kalibrace, apod.

2.5 Základní charakteristiky výpočtů znečištění ovzduší SYMOS'97

V r. 1998 doporučilo MŽP ČR metodiku **SYMOS'97** k použití pro **výpočty znečištění ovzduší ze stacionárních zdrojů** [11].

. Ta mj.možňuje:

- výpočet znečištění ovzduší plynnými látkami a prachem z bodových, zdrojů
- stanovit charakteristiky znečištění v husté geometrické síti referenčních bodů a připravit tímto způsobem podklady pro názorné kartografické zpracování výsledků výpočtů
- brát v úvahu statistické rozložení směru a rychlosti větru vztažené ke třídám stability mezní vrstvy ovzduší
- Pro každý referenční bod umožňuje metodika mj. výpočet těchto základních charakteristik
- znečištění ovzduší:
 - maximální možné krátkodobé (půlhodinové resp. hodinové) hodnoty koncentrací znečišťujících látek, které se mohou vyskytnout ve všech třídách rychlosti větru a stability ovzduší
 - vyhodnocení 8-hodinových nebo denních koncentrací
 - maximální možné krátkodobé (půlhodinové) hodnoty koncentrací znečišťujících látek bez ohledu na třídu stability a rychlost větru
 - roční průměrné koncentrace
 - doba trvání koncentrací převyšujících určité předem zadané hodnoty (např. imisní limity).
- vypočítat spad prachu

Metodika je určena především pro vypracování rozptylových studií jakožto podkladů pro hodnocení kvality ovzduší. Je použitelná pro výpočet znečištění ovzduší ve vzdálenosti do 100 km od zdrojů.

Vstupní údaje o emisních zdrojích

Za bodové zdroje se považují zejména komíny, jejichž rozměr je zanedbatelný oproti vzdálenostem, ve kterých se počítá znečištění ovzduší. U bodových zdrojů je nutné znát polohu zdroje v kartézské síti, technické parametry zdroje a emise dané

znečišťující látky. Model je mj. schopen vyhodnotit vlečku z teplých zdrojů (spalování).

Klimatické vstupní údaje

Meteorologické a klimatické údaje potřebné pro výpočty znečištění ovzduší se obvykle týkají období 1 roku. Nejdůležitějším klimatickým vstupním údajem je větrná růžice rozlišená podle rychlosti větru a teplotní stability atmosféry. Model pracuje s větrnými růžicemi zpracovanými ve třech třídách rychlosti a pěti třídách stability. Údaje o referenčních bodech

Pro každý referenční bod, pro který se počítá znečištění ovzduší, je nutné znát jeho polohu (v kartézské síti), nadmořskou výšku a výšku nad terénem.

Údaje o topografii terénu

Hodnoty vypočtených koncentrací v referenčním bodě závisí mimo jiné na tvaru terénu mezi zdrojem a referenčním bodem. V praxi se výpočty provádějí obvykle v síti referenčních bodů. Z údajů o jejich poloze a nadmořských výškách terénu v jejich místě se vyhodnocuje tvar a charakteristiky terénu ve sledované oblasti.

Údaje o imisních limitech

Vypočtené koncentrace znečišťujících látek v referenčních bodech je možné pro orientaci porovnat s jejich limitními hodnotami, aby bylo zřejmé, zda znečištění ovzduší v daných místech nepřekračuje přípustné hranice. Tyto limitní hodnoty jsou určeny pomocí imisních limitů nebo pomocí nejvyšších přípustných koncentrací.

Výpočet hodnoty přízemní koncentrace plynného znečištění z bodového zdroje

Obecná základní rovnice pro výpočet koncentrace plynné znečišťující látky exhalované ze stacionárního zdroje ve zvlněném terénu za předpokladu Gaussova rozložení koncentrace ve vlečce má tvar:

$$c = \frac{10^6 \cdot M_z}{2 \cdot \pi \cdot (\sigma_y + \sigma_{y0}) \cdot (\sigma_z + \sigma_{z0}) \cdot u_{h1} + V_s} \cdot \exp\left(\frac{-y_L^2}{2(\sigma_y + \sigma_{y0})^2}\right) \cdot \exp\left(-k_u \cdot \frac{x_L}{u_{h1}}\right) \cdot K_h \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z' - h_1)^2}{2(\sigma_z + \sigma_{z0})^2}\right) + (1 - \vartheta) \cdot \exp\left(-\frac{(z'' + h_1)^2}{2(\sigma_z + \sigma_{z0})^2}\right) + \vartheta \cdot \exp\left(-\frac{(z''' - h_1)^2}{2(\sigma_z + \sigma_{z0})^2}\right) \right] \quad (10)$$

M_z je emise znečišťující látky; (pro bodové zdroje je M_z rovna hmotnostnímu toku znečišťující látky za časovou jednotku [$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$], pro plošné zdroje M_z představuje hmotnostní tok znečišťující látky za časovou jednotku z jednoho plošného elementu plochy, [$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$], pro liniové zdroje M_z představuje délkovou intenzitu hmotnostního toku znečišťující látky [$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$] násobenou délkou elementu liniového zdroje)

σ_{y0} , σ_{z0} jsou počáteční rozptylové parametry (pro $x = 0$), které souvisí s rozměry elementů zdroje. Pro bodové zdroje jsou rovny nule.

Výpočet koncentrací znečišťující látky probíhá v kartézském souřadném systému spojeném se směrem proudění.

Vertikální souřadnice se stanovují s ohledem na nadmořskou výšku zdroje a referenčního bodu, efektivní výšku zdroje a výšku bodu nad terénem.

Převýšení vlečky pro samostatný zdroj

Efektivní výška zdroje h_1 se rovná stavební výšce zdroje H zvětšené o převýšení vlečky Δh .

Výpočet efektivní výšky h_1 v sobě zahrnuje korekci na teplotní stabilitu atmosféry K_s , vliv terénu ϵ a postupný vznos vlečky v blízkosti zdroje.

Základní vztah pro výpočet převýšení vlečky má tvar:

$$\Delta h = \left((1 - \beta) \frac{1.5 \cdot w_o \cdot d}{u_H} + \beta \frac{K_s \cdot A \cdot Q^B}{u_H} \right) \cdot \left(\frac{x}{K_m \cdot \sqrt{Q}} \right)^{2.3} \quad \text{pro}$$

$$x < K_m \cdot \sqrt{Q}$$

$$\Delta h = \left((1 - \beta) \frac{1.5 \cdot w_o \cdot d}{u_H} + \beta \frac{K_s \cdot A \cdot Q^B}{u_H} \right) \quad \text{pro}$$

$$x \geq K_m \cdot \sqrt{Q}$$

(11)

w_o je výstupní rychlost exhalací [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

d vnitřní průměr koruny komína, resp. výduchu [m]

Q tepelná vydatnost [MW]

u_H rychlost větru ve výšce koruny komína, resp. výduchu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

Určení rychlosti a směru větru

Při výpočtu rychlosti větru ve výšce je použit mocninný profil, přičemž od výšky 200 m nad terénem zůstává rychlost již konstantní.

Předpokládá se dále stáčení směru větru o 4° na 100 m výšky ve směru hodinových ručiček bez ohledu na stabilitu ovzduší a jiné meteorologické parametry.

Rozptylové parametry σ_y , σ_z popisují rychlost rozšiřování vlečky od zdroje v závislosti na vzdálenosti x_L od zdroje ve směru větru.

$$\begin{aligned}\sigma_y &= a_y \cdot x_L^{b_y} \\ \sigma_z &= a_z \cdot x_L^{b_z}\end{aligned}\tag{12}$$

koeficienty a_y , b_y , a_z , b_z závisí na třídě stability atmosféry

Znečišťující látky v atmosféře se podrobují různým procesům, jejichž přičiněním jsou z atmosféry odstraňovány. Jedná se buď o chemické procesy, při nichž se látka, často katalytickou reakcí, mění na jinou, čímž dochází k úbytku původní příměsi, nebo o fyzikální procesy. Ty se dále dělí podle způsobu, jakým jsou příměsi odstraňovány na suchou a mokrou depozici. Suchá depozice je zachytávání plynné nebo pevné látky na zemském povrchu, mokrá depozice je vymývání těchto látek srážkami. V modelu této třídy je možné počítat jen s prvním přiblížením k reálnému stavu a uvažovat jen roční průměrné hodnoty výše zmíněných rychlostí jednotlivých procesů odstraňování příměsí z atmosféry.

Pádová rychlost prašných částic

Pádová rychlost prašných částic se vypočte podle následujícího vzorce:

$$v_{gi} = -\frac{3 \cdot \pi \cdot \nu}{2 \cdot C_3 \cdot d_i} + \sqrt{\left(\frac{3 \cdot \pi \cdot \nu}{2 \cdot C_3 \cdot d_i}\right)^2 + \frac{C_2 \cdot \rho_c \cdot g \cdot d_i}{C_3 \cdot \rho}}\tag{13}$$

- d_i je průměr prašné částice [m]
- ρ_c hustota prašných částic [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
- ρ hustota vzduchu
- ν kinematická viskozita vzduchu
- g tíhové zrychlení
- C_2 konstanta určující poměr mezi objemem částice a jejím charakteristickým rozměrem
- C_3 součinitel odporu tření

Hlavními charakteristikami znečištění ovzduší způsobeného danými zdroji jsou:

- maximální krátkodobé koncentrace znečišťující látky pro každou vyskytující se kombinaci třídy stability ovzduší a třídy rychlosti větru.
- maximální krátkodobá koncentrace bez ohledu na třídu stability a rychlost větru.
- průměrná roční koncentrace.
- doby během roku, po kterou jsou v daném referenčním bodě překročené nějaké zvolené hodnoty koncentrace (např. imisní limit atd.).

Výpočet spadu prachu

Krátkodobá hodnota spadu prachu se podle základní Metodiky počítá v principu podle vztahu

$$W = \sum_{i=1}^{r_c} \alpha_{pi} \cdot c_i \cdot v_{gi} \quad (14)$$

- W je spad prachu v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
 α_{pi} je relativní zastoupení hmotnosti prašných částic v i-té třídě jejich velikostí
 c_i je krátkodobá koncentrace v i-té třídě velikosti částic v $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 v_{gi} je pádová rychlost částic v i-té třídě velikosti v m/s
 r_c je počet tříd velikosti částic

Pádová rychlost prašných částic menších než $10\ \mu\text{m}$ je však velmi malá. Depozice takto malých částic je více závislá na vymývání atmosféry srážkami a na dalších procesech, takže použití pádové rychlosti v_g podhodnocuje spad prašné frakce PM_{10} . Proto v případě částic menších než $10\ \mu\text{m}$ použijeme místo pádové rychlosti v_g depoziční rychlost v_d , jejíž hodnota pro tyto částice činí $0,01\ \text{m/s}$.

3. ÚKOLY A CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Bakalářská práce je součástí dlouhodobých výzkumů emisí prachových částic z velkých zdrojů, modelování jejich spadů v referenčních bodech a sledování toxických kovů navázaných na tyto částice v rekreační česko-polské oblasti pomocí biomonitoringu.

Úkolem bakalářské práce je proto v teoretické části popsat přehled biomonitoringu toxických kovů, fyzikální principy atomového spektrometru pro stanovení rtuti AMA, vyhodnocování spektroskopických dat a modelování emisí tuhých znečišťujících látek (TZL). V experimentální části popsat výsledky stanovení rtuti ve vzorcích bioindikátorů, hřibovitých hub *Boletus badius* 2014 z okolí devíti referenčních bodů dlouhodobě sledované česko-polské přeshraniční oblasti. V závěru práce uvést výsledky modelování TZL pomocí programu SYMOS'97. V samostatné příloze práce zpracovat fotodokumentaci ze sběrů bioindikátorů a půdy z okolí devíti referenčních bodů.

Cílem je bakalářskou práci zpracovat tak, aby vytvořené texty mohly sloužit jako součást studijních podpor pro exkurze a odborné praxe studentů v EOP a.s. v rámci bakalářského studijního programu „Fyzikální měření a výpočetní technika“ a magisterského studijního programu „Fyzikální měření a modelování“.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Odběry vzorků bioindikátorů v referenčních bodech

Odběry vzorků bioindikátorů suchohřib hnědý *Boletus Badius* byly prováděny minimálně 100 m od kraje lesa a 200m od staveb a cest přístupných pro auta.

Vzdálenost od kmene stromu vždy byla nejméně 2 m. Odběry byly prováděny pokud možno ze šesti míst nedaleko od sebe tak, aby celková hmotnost odebraných vzorků byla asi 200 g [13].

Byly odebírány přibližně poloviny nadzemní části třeně a celý klobouk. Odebrané houby byly očištěny od nečistot, odděleny třeně a kloboučky a dále zpracovávány odděleně. Vzorky byly nakrájeny plastovým nožem na plátky a vysušeny při teplotě 298 do konstantní hmotnosti, zhomogenizovány v achátové třecí misce a přechovávány v uzavíratelných plastových nádobkách (PP, PE).

Před odběrem půdy z okolí nálezu bioindikátoru bylo nutné očistit povrch od větví, listů, jehličí atd.

Odebírána byla organická vrstva půdy z hloubky do 10 cm, vždy z pěti bodů v malém okruhu nedaleko cca 50 cm od sebe tak, že střední bod byl v místě sběru suchohřibu hnědého. Neodebíral se písek.

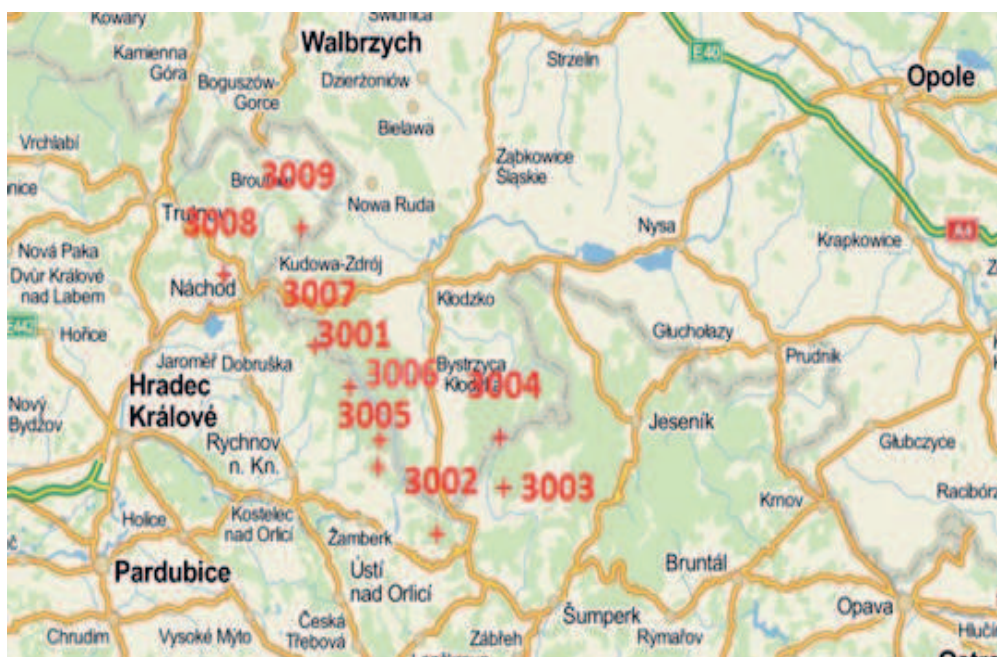
Půda odebraná ze všech pěti bodů byla sesypána a dobře promíchána, její celková hmotnost byla přibližně 500g. Půda určená k analýzám byla proseta plastovým sítem (průměr oka síta 2 mm) a sušena při teplotě 373 K. Vzorky homogenizované v achátových moždířích byly následně prosety sítem o průměru oka 0.4 mm a přechovávány v uzavíratelných plastových nádobkách

Všechny operace při zpracování vzorků byly prováděny takovým způsobem, aby při nich nedocházelo ke kontaminaci z okolního prostředí (rukavice, plastové nádoby, pomůcky z PP a PE).

Sběry 90 vzorků bioindikátorů (jehličí z jehličnatých stromů, listy bříz) a vzorků půdy z okolí devíti referenčních bodů, vyznačených v mapě Obr. 2., v jarní a letní sezóně 2016, jsou podrobně popsány, včetně fotodokumentace v samostatné příloze této práce.

Tab. 1. Umístění referenčních bodů v česko-polské oblasti [14].

Číslo RB	Název	X	Y	Z	GPS N-šířka	GPS E - délka
3001	Vel. Deštná	-600071	-1036653	1115	50°18'05"	16°23'52"
3002	Suchý vrch	-581919	-1066826	995	50°03'14"	16°41'14"
3003	Souš	-569116	-1057714	1224	50°48'30"	16°18'2"
3004	Králický Sněžník	-569135	-1050600	1423	50°12'18"	16°50'58"
3005	Adam	-587648	-1059587	765	50°06'31"	16°37'23"
3006	Komáří vrch	-594841	-1045185	992	50°13'55"	16°29'06"
3007	Vrchmezí	-601984	-1030860	1084	50°21'01"	16°20'59"
3008	Dobrošov	-612729	-1023881	624	50°23'59"	16°12'59"
3009	Božanovský Špičák	-603464	-1012629	773	50°31'03"	16°19'00"

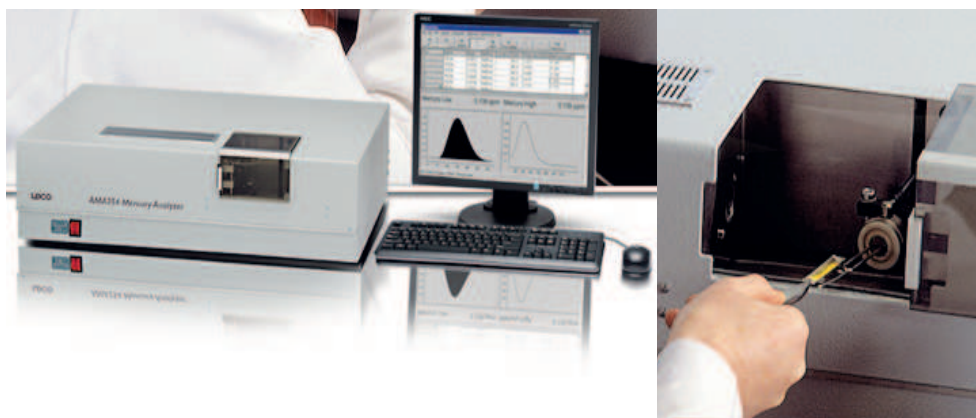


Obr. 2. Mapa s vyznačenými referenčními body v česko-polské příhraniční oblasti [14].

4.2 Rtuťový analyzátor AMA 254, metoda měření

Zdokonalený rtuťový analyzátor (*Advanced Mercury Analyser*) AMA 254, Obr. 3, je jednoúčelový atomový absorpční spektrometr vyvinutý a vyráběný v ČR fy Altec s.r.o. pro stanovení celkového obsahu rtuti (THg) v pevných i kapalných vzorcích bez potřeby předchozí úpravy vzorku (mineralizace, separace).

Spektrometr využívá principu generování par kovové rtuti tepelným rozkladem vzorku ve spalovací trubici s následným zachycením a zakoncentrováním na zlatém amalgamátoru, opětovným tepelným vypuzením a detekcí. Tím je dosaženo vysoké citlivosti bez závislosti na matici vzorku. Nosným plynem je kyslík. Přístroj se využívá pro přímé stanovení obsahu rtuti v biologických materiálech bez potřeby chemické předúpravy vzorku (mineralizace apod.).



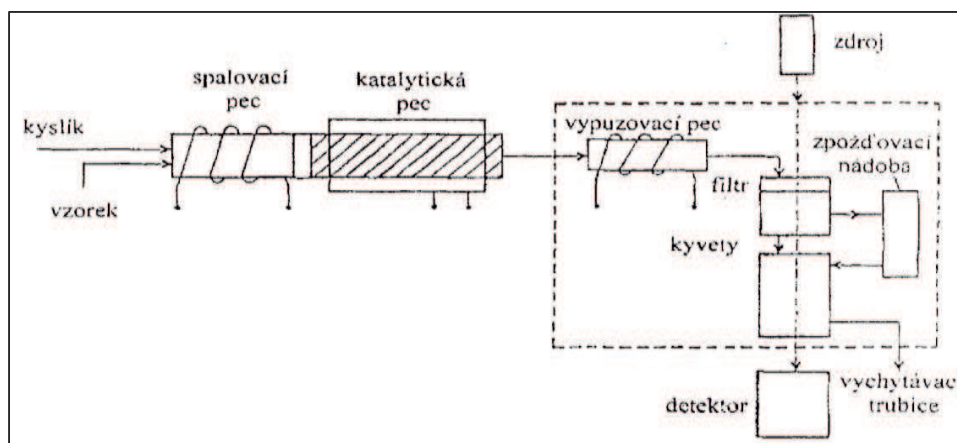
Obr. 3. Jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 254, Altec s.r.o. , ČR [10].

Vzorek o známé navážce či objemu je umístěn na spalovací lodičku, Obr. X .

Povelem z řídicího počítače je zaveden do spalovací trubice. Řízeným ohřevem spalovací pece je vzorek vysušen a poté spálen (v případě nehořlavého vzorku je rtuť ohřevem uvolněna). Rozkladné produkty procházejí přes katalyzátor, kde je dokončena jejich oxidace a jsou zachyceny látky kyselé povahy (halogeny, oxidy síry atd.). Dále jsou vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Protože rozkladné produkty obvykle obsahují vodní páru, je celá plynová cesta až po výstup z bloku měřících kyvet vyhřívána na 120°C, aby se zabránilo kondenzaci vody. Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je změřeno zachycené množství rtuti.

Rtuť je z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem. Oblak rtuťových par je nosným plynem unášen přes delší měřicí kyvetu (měřeno jako 1. pík).

Pak se veškerá rtuť shromáždí ve zpoždovací nádobce a z ní vstupuje do kratší měřicí kyvety. Zde je měřena absorbance záření atomy rtuti na vlnové délce 253,65 nm a vyhodnocena metodou externí kalibrace, schéma přístroje je na Obr. 4.



Obr. 4. Schéma rtuťového analyzátoru AMA 254 [10].

Jako zdroj záření slouží nízkotlaká rtuťová výbojka, záření prochází interferenčním filtrem a je detekováno pomocí polovodičové UV diody.

Analyzátor pracuje ve dvou rozsazích, mezi kterými software přístroje volí automaticky tak, aby nebyla překročena hodnota absorbance 0,8.

První rozsah odpovídá zhruba 0 - 30 ng Hg, ve druhém lze analyzovat až do 500 ng Hg [X].

Přístroj a pomůcky, metoda měření

jednouúčelový analyzátor stopových množství rtuti AMA 254,

mikropipeta,

analytické váhy,

navážovací lodičky,

pinzeta,

nůžky,

skalpel

Pracovní návod:

- Otevření přívodu kyslíku
- Zapnutí přístroje – červené tlačítko na přední straně přístroje, zapnutí ovládacího PC s monitorem
- Ustálení podmínek v peci AMA 254 – asi 30 min
- Vyčištění systému – ikona „L“ – otevření panelu Clean – spuštění analýzy s parametry 300 s sušení/250 s termický rozklad/45 s čekání (dále jen 300/250/45). Analýzu je třeba opakovat min 3x do dosažení konstantní hodnoty absorbance
- Nastavení slepého pokusu – ikona „B“ – otevření panelu Blank – (60/150/45), spustit START, po vysunutí lodičky vyčkat asi 20 s, než lodičku stiskem „Continue (Insert)“, zasuneme zpět
- Celý cyklus bez vzorku necháme proběhnout 5x. Naměřené hodnoty sledujeme v sumárním panelu „ΣB“.
- Ověření platnosti kalibrace – ikona „A“ – panel Analysis – parametry analýzy: 60/150/45. Nadávkovat známé množství rtuti (100 µl roztoku o koncentraci 0,1 µg/ml Hg).
- Vyčištění systému (300/250/45). Dojde k vyčištění přístroje od stop rtuti pocházející ze standardu.
- Veškeré používané pomůcky pro měření (lodičku, pinzetu...) je nutné před použitím vyžítat v plameni do červeného žáru, tím se odstraní případná kontaminace prachem.
- Na lodičku se přesně naváží cca 100 mg vzorku.
- Lodičku stiskem „Continue (Insert)“, zasuneme zpět
- Parametry analýzy suchých vzorků hub: 100 mg (80/200/45)
- Zároveň s ukončením ohřevu amalgamátoru je spuštěno chladicí čerpadlo, které ochlazuje amalgamátor tak, aby následující měření mohlo být provedeno bez zbytečného prodlení.
- Veškerá naměřená data jsou vysílána do počítače, kde dochází k jejich zpracování.
- Po ukončení analýzy software přístroje vypočítá ze zadané navážky vzorku obsah rtuti v mg/kg sušiny vzorku.

4.3 Výsledky měření obsahu rtuti v bioindikátoru *Boletus badius*

Tab. 2. Výsledky měření obsahu rtuti ve třeních bioindikátorů *Boletus badius* v okolí referenčních bodů v roce 2014

Číslo referenčního bodu	Název referenčního bodu	Stanovení rtuti v třeních <i>Boletus Badius</i> [mg/kg sušiny] <i>Nejistota 15 %</i>			Biokoncentrační faktor pro třeně BCF _s
		Místo odběru			
		I	II	III	
3001	Vel. Deštná	5,4101	7,3192	3,4192	8,528
3002	Suchý vrch	3,7733	4,1693	---	7,993
3003	Souš	2,3113	1,4103	3,5188	5,936
3004	Král. Sněžník	---	4,2945	3,3906	11,993
3005	Adam	1,4949	3,5735	2,4795	19,172
3006	Komáří vrch	6,59574	0,0957	0,3997	18,224
3007	Vrchmezí	5,5204	0,7815	3,1662	11,270
3008	Dobrošov	6,9835	---	5,4815	56,556
3009	Božan. Špičák	3,5993	5,6668	4,4069	45,577

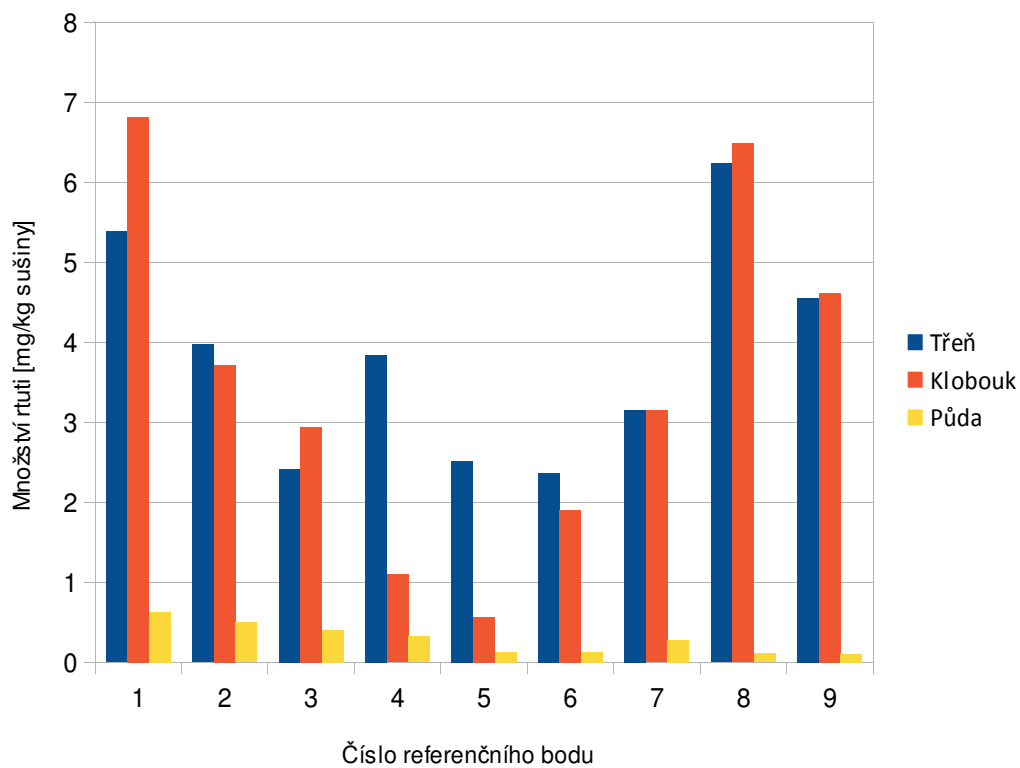
Tab. 3. Výsledky měření obsahu rtuti v kloboukách bioindikátorů *Boletus badius* v okolí referenčních bodů v roce 2014

Číslo referenčního bodu	Název referenčního bodu	Stanovení rtuti v kloboukách <i>Boletus Badius</i> [mg/kg sušiny] Nejistota 15 %			Biokoncentrační faktor pro klobouky BCF _C
		Místo odběru			
		I	II	III	
3001	Vel. Deštná	6,3101	8,8192	5,3182	10,799
3002	Suchý vrch	4,2733	3,1493	---	7,470
3003	Souš	3,2109	5,2109	0,4103	7,241
3004	Král. Sněžník	---	2,0945	0,0945	3,416
3005	Adam	1,3646	0,1625	0,1725	4,317
3006	Komáří vrch	5,5157	0,0957	0,0957	14,667
3007	Vrchmezí	4,4204	0,8662	4,1552	11,239
3008	Dobrošov	7,6815	---	5,2815	58,816
3009	Božan. Špičák	4,4993	4,1668	5,1668	46,110

Tab. 4. Výsledky měření obsahu rtuti v půdě v místě sběrů bioindikátorů *Boletus badius* v okolí referenčních bodů v roce 2014

Číslo referenčního bodu	Název referenčního bodu	Stanovení rtuti v půdě v místě sběrů [mg/kg sušiny] Nejistota 15 %		
		Místo odběru		
		I	II	III
3001	Vel. Deštná	0,6993	0,8949	0,2993
3002	Suchý vrch	0,3204	0,6733	---
3003	Souš	0,1102	0,3993	0,7102
3004	Král. Sněžník	---	0,3204	0,3204
3005	Adam	0,1733	0,1102	0,1102
3006	Komáří vrch	0,1993	0,0949	0,0949
3007	Vrchmezí	0,3204	0,1993	0,3204
3008	Dobrošov	0,1102	---	0,1102
3009	Božan. Špičák	0,0949	0,1102	0,0949

Výsledky měření obsahu rtuti
v bioindikátoru *Boletus badius* a půdách v referenčních bodech v roce 2014



Obr. 5. Grafické vyjádření výsledků měření vzorků bioindikátorů a půd, podzimní sběry 2014

4.4 Výsledky modelování pomocí SYMOS'97 [18]

Tab. 5. Příspěvky EOP k emisím v r. 2012 [12].

Modelový parametr 2012	Příhraniční koncentrace <i>aritmetický průměr/rok</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	min	max
TZL (jako frakce PM_{10})	0,001	0,003
$\text{PM}_{2,5}$	0,000006583	0,002269135
Hg	0,000004526	0,0000011309
Cd	0,000000029	0,000000067
Pb (+As)	0,000009038	0,000022605

Tab. 6. Příspěvky EOP k emisím v r. 2014 [12].

Modelový parametr 2014	Příhraniční koncentrace <i>aritmetický průměr/rok</i> [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	
	min	max
TZL (jako frakce PM_{10})	0,001	0,003
$\text{PM}_{2,5}$	0,000006580	0,002269134
Hg	0,000004516	0,0000011301
Cd	0,000000028	0,000000066
Pb (+As)	0,000009033	0,000022603

4. DISKUSE A ZÁVĚRY

Úkolem bakalářské práce bylo v teoretické části popsat přehled biomonitoringu toxických kovů, fyzikální principy atomového spektrometru pro stanovení rtuti AMA, vyhodnocování spektroskopických dat a modelování emisí tuhých znečišťujících látek (TZL). V experimentální části stanovit obsah rtuti ve vzorcích bioindikátorů, hřibovitých hub *Boletus badius* 2014 z okolí devíti referenčních bodů dlouhodobě sledované česko-polské přeshraniční oblasti. Uvést výsledky modelování TZL pomocí programu SYMOS'97. Systematický biomonitoring toxických kovů na česko-polské přeshraniční oblasti probíhal za podpory několika na sebe navazujících projektů OPPS ČR-PR, v letech 2012-2014 s názvem „Propagace výzkumu kvality životního prostředí přeshraniční polsko-české oblasti“, reg.č. PL.3.22/2.3.00/11.02553.

Experimentální měření a vyhodnocování dat byla proto prováděna v rámci odborných stáží v komerčních ekologických firmách EMPLA AG, WPT UO a Zakład Wykonywania Pomiarów EMITOR S. C. v Opole. Sestavování publikace uvedené v příloze této práce probíhalo při stáži na Přírodovědnotechnické fakultě Univerzity Opole, podporované grantovým projektem OP VK CZ.1.07/2.2.00/28.0118 „Inovace studijních oborů zajišťovaných katedrami PřF UHK“. Sběry 90 vzorků bioindikátorů (jehličí ze smrků a borovic a listy břízy) a vzorků půdy z okolí devíti referenčních bodů, v jarní a letní sezóně 2016, jsou podrobně popsány, včetně fotodokumentace v samostatné příloze této práce.

Přípustné množství rtuti v jedlých houbách, posuzováno podle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 3/1999, Sb. je 5 mg/kg sušiny. Z grafu je vidět, že tuto hodnotu v r. 2014 jen velmi mírně překračují bioindikátory suchohříbu hnědého z okolí referenčních bodů 3001 Velká Deštná a 3008 Dobrošov.

Vývoj modelových hodnot počítaných podle software SYMOS'97 rovněž naznačuje snižující se hodnoty obsahu rtuti ve spadu tuhých znečišťujících látek PM10 a PM2,5 [12].

Lze tedy konstatovat, že sledovaná česko-polská příhraniční oblast je z hlediska výskytu znečištění rtutí územím vhodným k rekreaci.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÉ UNIE: Směrnice Evropského parlamentu a Rady o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění). In: 2010/75/EU. Štrasburk, 2010, L334, sv. 53. Dostupné z:
- [2] SBÍRKA ZÁKONŮ ČESKÁ REPUBLIKA: Vyhláška č. 415 o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanoveních zákona o ochraně ovzduší. Břeclav: Moraviapress, 2012. sv. 151. ISBN 1211-1244 Dostupné z:
- [3] VACH, M. Ochrana ovzduší. 1. vyd. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2013. ISBN 8021313889 [online]. [cit. 2016-05-28]. Dostupné z:.
- [4] ULBRICHOVÁ I.: Ekologie lesa (2012), dostupné z:
- [5] FÁRA M.: Problematika emisí a monitoringu rtuti. MŽP VaV SM 9/14/04, 2006. dostupné z:
- [6] DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA A., ZIEMBIK Z., WACŁAWEK M., HYŠPLEROVÁ L.: Radiocesium activity in the Polish-Czech border region (in Polish, Czech and English), Edited by Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole 2007. Monograph co-financed INTERREG IIIA. 142 p. ISBN 978-83-917511-6-9.
- [7] DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA A., ZIEMBIK Z., KŘÍŽ J., HYŠPLEROVÁ L., WACŁAWEK M.: Estimation of radioactivity dose rate absorbed with ingested mushrooms and related health risk. Proc. ECOpole 2012, 6, (2), 499-503.
- [8] ZIEMBIK Z., DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA A., KŘÍŽ J., HYŠPLEROVÁ L., VYBÍRAL B., WACŁAWEK M.: Investigation of relationships between alkaline metals content in mushroom *Xerocomus badius*. Proc. ECOpole 2012, 6, (3), 520-524.

- [9] DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA A., ZIEMBIK Z., KRŹÍŽ J., HYŠPLEROVÁ L., WACŁAWEK M.: Investigation of committed radiation dose rate and relationships between alkaline metals concentrations in mushroom *Xerocomus badius*. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 19, (4), 2012, 649-664.
- [10] Komínková J.: Atomová absorpční spektrometrie - stanovení rtuti pomocí analyzátoru AMA 254
- [11] Bubník, J., Keder, J., Macoun, J., Maňák, J. (2006): SYMOS'97, Výpočet znečištění ovzduší, Nakladatelství ČHMÚ, Praha, 46 s. ISBN 80-85813-55-6., Dostupné na:
- [12] SLABÝ L.: Rozptylová studie. Ekologický program elektrárny Opatovice n. Lab. 2012. 80s.
- [13] BRABEC R.: Atomová spektrometrie, biomonitoring toxických kovů, přístrojová technika. Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta Univerzity Hradec Králové, 2014, 37 s.
- [14] ŠTĚPÁNEK V, EMINGER S, STOKLAS D., JEŽ I., KLÍMOVÁ S., HYŠPLEROVÁ L, KRŹÍŽ J.: Emisja toksycznych metali z dużych elektrowni węglowych na czesko-polskim pograniczu. Modele matematyczne. In: Propagowanie badań jakości środowiska na transgranicznym obszarze polsko-czeskim. BASNET, Opole, 2014, s. 218-230. ISBN 978-83-916958-5-2.
- [15] LOSKOT J., ŠTĚPÁNEK V., SMOLÍK M., HYŠPLEROVÁ L., TRNKOVÁ L., KRŹÍŽ J.: Modeling and biomonitoring of heavy metals from large solid fuel combustion in the czech-polish border region. *Proc ECOpole.* 2016 (v tisku).

PŘÍLOHA

Publikace:

ŠTĚPÁNEK V, EMINGER S, STOKLAS D., JEŽ I., KLÍMOVÁ S.,
HYŠPLEROVÁ L, KŘÍŽ J.: Emisja toksycznych metali z dużych elektrowni
węglowych na czesko-polskim pograniczu. Modele matematyczne.

In: Propagowanie badań jakości środowiska na transgranicznym obszarze polsko-
czeskim. BASNET, Opole, 2014, s. 218-230. ISBN 978-83-916958-5-2.