# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

TOXICKÉ KOVY VE VODĚ A SEDIMENTECH VODNÍ NÁDRŽE BRNO.

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. TOMÁŠ BOŘEK

**BRNO 2009** 

## VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ



BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

## TOXICKÉ KOVY VE VODĚ A SEDIMENTECH VODNÍ NÁDRŽE BRNO.

TOXIC METALS IN WATER AND SEDIMENTS OF BRNO WATER RESERVOIR.

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Bc. TOMÁŠ BOŘEK

VEDOUCÍ PRÁCE

prof. RNDr. HANA DOČEKALOVÁ, CSc.

SUPERVISOR

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně Fakulta chemická Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: Ústav: Student(ka): Studijní program: Studijní obor: Vedoucí diplomové práce: Konzultanti diplomové práce:

FCH-DIP0274/2008Akademický rok: 2008/2009Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředíBc. Tomáš BořekChemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

## Název diplomové práce:

Toxické kovy ve vodě a sedimentech vodní nádrže Brno.

## Zadání diplomové práce:

- 1. Rešerže k danému tématu
- 2. Odběr vzorků sedimentů a vody z vybraných lokalit vodní nádrže Brno
- 3. Zpracování a analýza odebraných vzorků
- 4. Zhodnocení výsledků

## Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Tomáš Bořekprof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.Student(ka)Vedoucí práceŘeditel ústavu

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc. Děkan fakulty

V Brně, dne 1.10.2008

#### ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá využitím techniky difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT) pro stanovení labilních forem vybraných kovů v sedimentech a povrchové vodě přehradní nádrže Brno. Odběry vzorků sedimentů a vody byly prováděny na předem vytipovaných místech přehradní nádrže Brno v září a říjnu roku 2008. DGT technikou byly v sedimentech získány hloubkové profily Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni a Al. Do odebraných sedimentů byly aplikovány DGT sondy se třemi různými tloušťkami difuzní vrstvy a získané výsledky poskytly informace o tom, do jaké míry jsou příslušné kovy uvolňovány z pevné fáze sedimentu do pórové vody sedimentu. Dále byl proveden mikrovlnný rozklad sedimentů a v mineralizátech byly změřeny koncentrace Fe, Mn, Pb a Cd. V odebrané povrchové vodě z přehrady byly DGT technikou získány koncentrace Fe, Mn, Pb a Cd.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Sediment, toxické kovy, technika difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT).

#### ABSTRACT

Diploma thesis deals with usage of the diffusive gradients in thin films technique (DGT) for the determination of labile metal species in the surface water and sediments of Brno water reservoir. Sediment and water samples were collected on the selected sides of Brno water reservoir on September and October 2008. The DGT technique was used for determination of depth profiles of Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni and Al. The DGT probes with three different thicknesses of diffusive layer were applied into the sediment samples. The obtained results gave the information about release of metals from solid phase into the pore water of sediment. The concentrations of Fe, Mn, Pb and Cd in sediments were determined by atomic absorption spectrometry after microwave decomposition. The DGT technique was used also for determination of Fe, Mn, Pb and Cd in surface water from Brno water reservoir.

#### **KEYWORDS**

Sediment, toxic metals, diffusive gradients in thin films technique (DGT).

BOŘEK, T. *Toxické kovy ve vodě a sedimentech vodní nádrže Brno*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 70 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

podpis diplomanta

#### Poděkování:

Rád bych poděkoval prof. RNDr. Haně za veškerou pomoc, Dočekalové, CSc. vstřícnost a příkladné vedení mé diplomové práce. Také velmi děkuji Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za všechny cenné rady a pomoc v laboratoři. Velký dík patří panu Karlu Šmehlíkovi z říční policie Brno, bez jehož pomoci při odběrech vzorků sedimentů a vody by tato práce nemohla vzniknout. Dále chci poděkovat pracovišti Povodí Moravy, s.p. a jmenovitě Mgr. Dušanu Kosourovi za poskytnutí výsledků a proměření vzorků.

Mockrát děkuji svým rodičům a mým nejbližším za podporu během celého studia.

## OBSAH

Sez	znam použ	itých zkratek	7
Sez	znam použ	itých symbolů	7
1.	ÚVOI	)	8
2.	CÍL D	IPLOMOVÉ PRÁCE	9
2	2.1 Díl	čí části diplomové práce	9
3.	TEOR	ETICKÁ ČÁST	10
3	8.1 Role	e sedimentů v životním prostředí	10
3	3.2 Sed	iment v anaerobních podmínkách	12
	3.2.1	Vazba toxických kovů jílovými minerály	12
	3.2.1.1	Struktura a záporný náboj jílových minerálů	12
	3.2.1.2	Původ povrchového záporného náboje jílových minerálů	15
	3.2.1.3	Minerály typu 1:1	16
	3.2.1.4	Minerály typu 2:1	17
	3.2.2	Vazba toxických kovů organickou hmotu	18
	3.2.2.1	Huminové látky	18
	3.2.2.2	Princip vazby toxických kovů huminovými sloučeninami	20
	3.2.3	Vazba toxických kovů specifickými mikrobiálními pochody	21
3	8.3 То	xické kovy a jejich formy v sedimentech	22
	3.3.1	Formy manganu v sedimentech a vodě	22
	3.3.2	Formy železa v sedimentech a vodě	23
	3.3.3	Formy kadmia v sedimentech a vodě	24
	3.3.4	Formy olova v sedimentech a vodě	24
3	8.4 Vzo	rkování sedimentů a pórové vody	24
3	B.5 Tec	hnika difuzního gradientu v tenkém filmu DGT	25
	3.5.1	Princip techniky DGT	25
	3.5.2	Princip stanovení koncentrací labilních specií kovů ve vodách	26
	3.5.3	Princip stanovení koncentrací labilních specií kovů v sedimentech a půdách	27
	3.5.4	Použití DGT techniky ve speciační analýze	29
	3.5.5	Vzorkovací jednotka pro stanovení toxických kovů ve vodě	31
	3.5.6	Vzorkovací jednotka pro stanovení toxických kovů v sedimentech	32
4.	EXP	ERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
4	.1 Che	mikálie	33
4	.2 Inst	rumentace	33
4	.3 Prac	covní postupy	34
	4.3.1	Příprava difuzního gelu	34
	4.3.2	Příprava sorpčního gelu	34
	4.3.3	Příprava DGT vzorkovacích jednotek	36
	4.3.4	Odběry vzorků sedimentů a vody	37
	4.3.5	Místa odběrů sedimentů a vody	39
	4.3.6	Expozice DGT jednotek v přehradním sedimentu	40
	4.3.7	Expozice DGT jednotek v přehradní vodě	41
	4.3.8	Stanovení kovů technikou elektrotermické atomizace na atomovém absorpčním	
		spektrometru AAS ZEEnit 60	41
	4.3.8.1	Princip atomové absorpční spektrometrie	43
	4.3.9	Stanovení kovů metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným	
		plazmatem (ICP-MS)	45

4.3.9.1	Princip hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	45
4.3.10	Stanovení kovů plamenovou technikou na atomovém absorpčním spektrometru	
	SpectrAA30	46
4.3.11	Rozklad sedimentů pomocí mikrovlnného mineralizátoru Milestone	
	MLS-1200	47
5. VÝS	LEDKY A DISKUZE	49
5.1 Výs	sledky vzorkování ze dne 3. 9. 2008	49
5.1.1	Hloubkové profily manganu u prvního dílčího odběru	49
5.1.2	Hloubkové profily železa u prvního dílčího odběru	50
5.1.3	Hloubkové profily manganu u druhého dílčího odběru	51
5.1.4	Hloubkové profily železa u druhého dílčího odběru	52
5.1.5	Hloubkové profily olova u prvního a druhého dílčího odběru	53
5.1.6	Stanovení obsahu kovů v odebraném sedimentu po rozkladu	54
5.1.7	Závěr prvního odběru ze dne 3. 9. 2008	55
5.2 Výs	sledky vzorkování ze dne 3. 10. 2008	56
5.2.1	Hloubkové profily manganu u prvního dílčího odběru	56
5.2.2	Hloubkové profily železa u prvního dílčího odběru	57
5.2.3	Hloubkové profily manganu u druhého dílčího odběru	58
5.2.4	Hloubkové profily železa u druhého dílčího odběru	59
5.2.5	Hloubkové profily Zn, Cu, Ni, Cd, Al u druhého dílčího odběru	60
5.2.6	Hloubkové profily olova u prvního a druhého dílčího odběru	62
5.2.7	Obsahy kovů v přehradní vodě z odběrů 3. 10. a 13. 11. 2008	63
5.2.8	Stanovení obsahu kovů v odebraném sedimentu po rozkladu	65
5.2.9	Závěr druhého odběru ze dne 3. 10. 2008	67
6. ZÁVÌ	ÉR	68
7. SEZN	AM CITOVANÉ LITERATURY	69

## Seznam použitých zkratek

DGT	technika difuzního gradientu v tenkém filmu
AAS	atomová absorpční spektrometrie
F AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
ETA	elektrotermická atomizace
PCBs	polychlorované bifenyly
PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky
$HDTMA^+$	hexadecyltrimethylamonium
DOC	rozpuštěný organický uhlík
NICA	neideální konkurenční adsorpce
SRB	sírany redukující bakterie
$CH_2O$	organická hmota
$R_4Pb$	tetraalkylolovo
R <sub>3</sub> Pb	trialkylolovo
$R_2Pb$	dialkylolovo
HCL	výbojka s dutou katodou
M-HCL	multiprvková výbojka s dutou katodou
EDL	bezelektrodová výbojka
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
TOF	analyzátor doby letu
APA	agarosopolyakrylamid
TEMED	N, N, N', N' - tetramethylendiamin

## Seznam použitých symbolů

$E_h$	redoxní potenciál
$\delta^{-}$	částečně záporný náboj
$\delta^+$	částečně kladný náboj
$\Delta g$	tloušťka difuzní vrstvy (cm)
δ	tloušťka difuzní hraniční vrstvy (cm)
р	vrstva orbitalu
М	kation kovu
Μ	množství kovů akumulovaných v sorpčním gelu (g)
L	ligand
ML	labilní komplex kovu s ligandem
F	tok iontů difuzní vrstvou (mol.cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D	difuzní koeficient (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
C <sub>b</sub>	koncentrace iontů ve vnějším roztoku (mol.cm <sup>-3</sup> )
Ċ	koncentrace iontů kovů na rozhraní sorpčního a difuzního gelu (mol.cm <sup>-3</sup> )
Α	plocha (cm <sup>2</sup> )
t	čas (s)
V <sub>e</sub>	objem elučního činidla
C <sub>e</sub>	koncentrace iontů v eluátu
$\mathbf{f}_{e}$	eluční faktor
$V_{g}$	objem sorpčního gelu (cm <sup>3</sup> )
m/z	poměr hmotnosti a náboje
Res	sorbent

### 1. ÚVOD

Sedimenty hrají významnou roli v akumulaci toxických kovů v životním prostředí. V sedimentech rybníků, řek, jezer a přehradních nádrží se hromadí toxické kovy jako Pb, Cd, Zn, Cu, Hg, Ni z přírodních zdrojů a z antropogenní činnosti. Zdroje toxických kovů bývají nejčastěji skládky po bývalé důlní činnosti, skládky jedovatých odpadů či výpustě apod.

V sedimentech mohou být toxické kovy vázány několika způsoby. Kromě vazby toxických kovů na různé oxidy, hydroxidy a soli bývají toxické kovy vázány v sedimentech na minerální částice. Zde hraje důležitou roli povrchový náboj minerálních částic, který je záporný, zatímco toxické kovy v sedimentech jsou kladné kationty, dochází tak k jejich poutání na minerální částice. Další významný faktor ve vazbě toxických kovů na sediment je přítomnost huminových látek. Adsorpční procesy jsou podstatné pro záchyt kationtů toxických kovů. Stejně jako u minerálních částic, také u huminových látek hraje důležitou úlohu přítomnost záporného náboje. Protože huminové látky obsahují funkční karboxylové a hydroxylové skupiny, které ve vodě disociují, vznikající záporné náboje těchto funkčních skupin umožňují vazbu kationtů toxických kovů. Třetí významný faktor ve vazbě toxických kovů jsou specifické mikrobiální pochody, které probíhají v anaerobním prostředí sedimentů. Jde o pochody, při nichž mikrobiální anaerobní mikroorganismy rozkládají organické látky a přitom redukují sírany na sulfidy. Vznikající sulfidy velmi ochotně vážou toxické kovy za vzniku nerozpustných sulfidů kovů [2].

Pro odhad množství uvolněných kovů ze sedimentu a jejich toku do okolní vodné fáze je nutné změřit hloubkové profily kovů s dostatečně vysokým rozlišením. Znalost těchto toků je důležitá pro studium koloběhu prvků v životním prostředí a k odhadu možné kontaminace vod starými zátěžemi uloženými v sedimentech v případě změn podmínek, ke kterým dochází během střídání ročních období nebo během nenadálých událostí, jako jsou např. povodně.

Zjišťování hloubkových profilů kovů v sedimentu má řadu úskalí. V průběhu odběru a během dalšího zpracování před vlastním analytickým stanovením probíhají totiž ve vzorku fyzikálněchemické změny, které mají za následek změnu rozdělení specií a vedou tak k chybným závěrům při interpretaci získaných výsledků. Těmto případným transformačním změnám se lze vyhnout měřením *in situ*. Výhodou měření *in situ* je kromě eliminace rušivých vlivů při vzorkování, a následně po vzorkování, také možnost získání detailních časových a prostorových dat, či měření koncentračních gradientů a toků látek na přírodních rozhraních [34].

Tato diplomová práce se zabývá využitím *in situ* techniky difuzního gradientu v tenkém filmu známé pod zkratkou DGT pro sledování hloubkových profilů vybraných toxických kovů v sedimentech Brněnské přehrady a pro stanovení časově průměrných koncentrací vybraných toxických kovů v přehradní vodě. Vybrané toxické kovy jsou současně analyzovány po mikrovlnném rozkladu v odebraném sedimentu a získaná data jsou porovnána s daty měřenými v dané lokalitě pracovištěm Povodí Moravy, s.p.

## 2. CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo stanovení vybraných toxických kovů, železa a manganu v sedimentech a vodě Brněnské přehrady pomocí techniky difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT) a stanovení celkového obsahu těchto kovů po mikrovlnném rozkladu v odebraném sedimentu. Součástí práce byla analýza všech vzorků několika metodami stopové prvkové analýzy (F AAS, ETA-AAS, ICP-MS) a zhodnocení získaných dat.

### 2.1 Dílčí části diplomové práce

- 1. Rešeršní zpracování dané problematiky
- 2. Příprava gelů pro techniku DGT
- 3. Odebrání vzorků sedimentů a vody a následná aplikace techniky DGT
- 4. Analýza vzorků atomovou absorpční spektrometrií

## 3. TEORETICKÁ ČÁST

#### 3.1 Role sedimentů v životním prostředí

Tlak naší civilizace na životní prostředí (obr. 1) se, kromě jiného, projevuje ve zvyšujících se koncentrací nebezpečných látek ve vodách, v půdě, či v potravních řetězcích. Některé, takzvané mikropolutanty, jsou přitom toxické již při velmi nízkých koncentracích, řádově mg.l<sup>-1</sup>. Jde především o toxické kovy Cd, Pb, Cu Zn, Ni, Hg a další a organické mikropolutanty PCBs, PAHs, rezidua pesticidů a ropných látek apod. [2].

Klíčová otázka pro životní prostředí vždy zní, nakolik je takové znečištění pohyblivé a zda dochází k přednostní akumulaci mikropolutantů v nějakých specifických složkách ekosystémů. Velmi častými receptory, tedy místy kde se tyto mikropolutanty akumulují, jsou sladkovodní sedimenty. Takové sedimenty se mohou vyskytovat jak v jezerech, přehradních nádržích, rybnících a řekách, tak i v mokřadech a podobně zaplavených lokalitách. Například přehradní nádrže mohou vykazovat sedimentační poměry, které jsou v rozsahu od 10 až do 200 mm/rok [2].



Obr. 1: Vzájemný vztah člověka, kovů a životního prostředí. Převzato a upraveno z [25].

Sedimenty hrají důležitou roli při transportu toxických kovů v životním prostředí a vyjadřují aktuální kvalitu systému. Analýza vývoje koncentrací toxických kovů uvnitř sedimentů proto umožňuje určit historii kontaminace kovy v dané lokalitě. Toxické kovy můžou pocházet z přímých zdrojů znečištění (jako např. těžba a zpracování rud, skládky hlušin, automobilová doprava apod.) nebo z rozptýlených emisí atmosférické depozice. Jedny z nejvíce důležitých problémů s ohledem na přítomnost kontaminovaných sedimentů v životním prostředí jsou:

- 1) potenciální dostupnost kontaminantů v sedimentech pro vodní život
- chování kontaminujících látek ve vybagrovaných materiálech během a po odvozu v deponovaných oblastech, obzvláště s ohledem na potencionální znečištění podzemní vody
- 3) absorpce kontaminantů rostlinami z kontaminovaných sedimentů na zemědělských půdách

Ionty toxických kovů v sedimentech jsou často rozdělené mezi různé fáze, kde jsou hlavně spjaty s pevnými fázemi obsahující: organickou hmotu, oxid-hydroxidy železa, manganu a hliníku, fylosilikáty, uhličitany a sulfidy (obr. 2). Kromě toho, ionty toxických kovů jsou poutány v těchto fázích rozdílnými mechanismy (iontovou výměnou, povrchovými komplexacemi s vnějším a vnitřním polem (adsorpcí), precipitací či koprecipitací). Kombinace záchytu pevné fáze a zadržovacích mechanismů určuje biodostupnost a tím pádem potenciální toxicitu sloučenin kovových prvků. Vzájemná důležitost každé pevné fáze pro zadržování kovů bude záviset na totožnosti a koncentraci kovu, množství pevné fáze a řídících parametrech pH a redoxního potenciálu ( $E_h$ ). pH sedimentu a jeho intersticiální vody ovlivňuje zadržování kovů několika způsoby: pH určuje výměnný rozsah iontů ovlivňováním slabě kyselých povrchových funkčních skupin v organických a anorganických koloidech. Taktéž protony a hydroxidové ionty si rovněž konkurují s adsorbujícími kationty a anionty, a naopak. Navíc  $E_h$  sedimentu ovlivňuje speciaci kovových iontů řízením rozpustnosti adsorpčních fází (jsou to Fe<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup> oxid-hydroxidy) a řízením koncentrací aniontů jako jsou sulfidy, které tvoří velmi nerozpustné sloučeniny s mnoha kovovými ionty [1,3].



Obr. 2: Chemické formy kovů v pevných fázích. Převzato a upraveno z [25].

Pro zhodnocení environmentálního dopadu kontaminovaných sedimentů nejsou dostatečné informace o celkových koncentracích toxických kovů. Pouze zlomek z celkového obsahu kovů se může účastnit dalších biologických procesů. Proto jsou důležité dva kroky pro hodnocení toxických kovů v sedimentech:

- 1) identifikace, monitoring a kontrola znečišť ujících zdrojů
- 2) odhad možných efektů znečištěných sedimentů

#### 3.2 Sediment v anaerobních podmínkách

Jak už bylo řečeno, sedimenty představují významný receptor znečištění, obzvláště pokud zůstávají v anaerobních podmínkách. Důvody záchytu toxických kovů v sedimentech jsou především vysoký specifický povrch minerálních částic (jílových minerálů), dále je to přítomnost vysokého obsahu organické hmoty v sedimentech (huminových a fulvo kyselin) a nakonec specifické mikrobiální pochody (proces redukce sulfátů specifickými rody bakterií, kdy vznikající sulfid velmi ochotně reaguje s přítomnými těžkými kovy v sedimentech za vzniku nerozpustných sulfidů těchto kovů) [2].

#### 3.2.1 Vazba toxických kovů jílovými minerály

Vysoký specifický povrch jílových minerálů je významný především pro vazbu elektricky nabitých kationtů kovů jako Cd, Cu, Ni, Pb, Hg, Zn, Mn a další. Je to díky tomu, že většina přírodních minerálů má na svém povrchu permanentní záporný náboj. Čím menší je velikost frakce těchto minerálních částic (čím větší je jejich specifický povrch), tím větší koncentrace toxických kovů obsahují.

#### 3.2.1.1 Struktura a záporný náboj jílových minerálů

Jílové minerály (jíly) jsou vrstevnaté hydratované krystalické aluminosilikáty, obsahující několik hlavních prvků jako železo, alkalické kovy a kovy alkalických zemin, jejichž částice měří méně než 0,002 mm v průměru. Hlavními mineralogickými komponenty jílových minerálů jsou *fylosilikáty*. Mezi jílové minerály patří například kaolinit, illit, bentonit, montmorillonit a další (tab. 3.1). Krystalová mřížka jílových minerálů může být trojrozměrná, dvourozměrná (vrstevné jíly) nebo jednorozměrná (vláknité struktury). Hydratované aluminosilikáty mohou být neutrální nebo iontově výměnné a lze je rozdělit do dvou tříd: (1) jíly složené z osmistěnných ploch hliníku (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a ze čtyřstěnných ploch křemíku (SiO<sub>2</sub>) a (2) amorfní jíly [4,5,23,24].

Fylosilikáty jsou tvořeny z vrstev těsně uspořádaných iontů O– a OH– (ligandy), v jejichž meziprostorech jsou umístěny relativně menší centrální kationty, jako Si, Al, Fe a Mg, které neutralizují záporné náboje ligandů. Menší z centrálních kationtů, Si a zčásti Al, mají za nejbližší sousedy čtyři ionty O– a tedy koordinační číslo 4, zatímco Fe, Mg a zčásti Al sousedí s šesti ionty O– nebo OH– a mají tedy koordinační číslo 6. Středy O– nebo OH– iontů tedy v prvním případě po myšleném spojení vytvářejí *tetraedr* (obr. 3A) s obecným vzorcem (Si, Al)O<sub>4</sub> a v druhém případě *oktaedr* (obr. 3B) s obecným vzorcem (Al, Mg, Fe) (O,OH)<sub>6</sub>, [31].



**Obr. 3:** Modely struktury SiO<sub>4</sub> - tetraedru (A) a Al(O, OH)<sub>4</sub> - oktaedru (B). Větší koule představují O-ionty a OH-ionty, menší koule centrální kationty: Si v tetraedru a Al v oktaedru. Převzato z [31].

Všechny středy tetraedrů jsou obsazeny centrálními ionty, u oktaedrů mohou být obsazeny všechny středy (3/3) nebo jen 2/3 z celkového počtu. V tom případě chybí každý třetí středový iont. Minerály se všemi obsazenými středy oktaedrů jsou trioktaedrické (např. biotit), s 2/3 obsazených středů dioktaedrické (např. muskovit). Mezi oběma koncovými členy však existují přechody.

Tetraedry nebo oktaedry jsou ve vrstevnatých silikátech svázány společnými ionty O– nebo OH– do vrstev. Vrstvy (obr. 4) tetraedrů a oktaedrů jsou navzájem spojeny společnými ionty O– a podle jejich posloupnosti se rozlišují dvouvrstvé (1:1) minerály s pravidelným střídáním vždy jedné vrstvy oktaedrů a tetraedrů a třívrstvé (2:1) minerály se sledem vrstev: tetraedry-oktaedry-tetraedry [31].

Skupina	Typ vrstvy	Náboj vrstvy [x]	Typický chemický vzorec
Kaolinit	1:1	< 0,01	$[Si_4]Al_4O_{10}(OH)_8$ . $nH_2O$ ( $n = 0$ nebo 4)
Illit	2:1	1,2-1,7	$M_x[Si_{6,8}Al_{1,2}]Al_3Fe_{0,25}Mg_{0,75}O_{20}(OH)_4$
Vermikulit	2:1	1,2-1,8	$M_x[Si_7Al]Al_3Fe_{0,5}Mg_{0,5}O_{20}(OH)_4$
Smektit	2:1	0,4-1,2	$M_x[Si_8]Al_{3,2}Fe_{0,2}Mg_{0,6}O_{20}(OH)_4$
Chlorit	2:1	různý	$(Al(OH)_{2,55})_4[Si_{6,8}Al_{1,2}]Al_{3,4}Mg_{0,6}O_{20}(OH)_4$

Tab. 3.1: Skupiny jílových minerálů. Převzato a upraveno ze [4].

Náboj vrstvy [x] je vyjádřen jako součet molů hliníku substituovaných za křemík a molů hořčíku a železa (Fe<sup>2+</sup>) substituovaných za hliník. Jak ukazuje tabulka 3.1, náboj vrstvy klesá v pořadí Illit > Vermikulit > Smektit [4].



**Obr. 4:** Uspořádání atomů ve vrstvách typu 1:1 a 2:1 u jílových minerálů. Převzato a upraveno z [4,23].

Každá taková posloupnost se označuje jako silikátová vrstva. Její stavba se periodicky opakuje nejen ve směru kolmém k vrstvám, ale i uvnitř vrstev ve dvou zbývajících směrech. U dvouvrstvých minerálů jsou vrstvy navzájem vázány zejména vodíkovými můstky, u třívrstvých pak vloženými kationty nebo kladně nabitými vrstvami hydroxidů vloženými mezi záporně nabité silikátové vrstvy. Jeden krystal – lupínek je tak složen z 10 až 40 silikátových vrstev. Vzdálenost základen dvou silikátových vrstev lze zjistit rentgenograficky a je charakteristická pro daný minerál, ovšem v určitém srovnatelném stavu, např. nasycení Mg apod.[31].

Tam, kde je uvnitř silikátové vrstvy kladný náboj všech centrálních kationtů stejný jako záporný náboj všech aniontů (O a OH), je silikátová vrstva bez náboje. Takový případ nastane např. při obsazení všech center v teraedrech Si a u trioktaedrických minerálů obsazením center oktaedrů Mg nebo u dioktaedrických Al. Základní buňka je tak elektroneutrální, jako např. u dioktaedrického třívrstvého minerálu pyrofylitu  $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$  a u trioktaedrického třívrstvého mastku  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ , které se však v půdách vyskytují jen vzácně [31].

Většinou však již při vzniku jílového minerálu dochází k *izomorfní substituci* středových kationtů jinými, rozměrově podobnými, ale nábojem odlišnými kationty a je-li jejich kladný náboj nižší než odpovídá principu elektroneutrality základní buňky (např. Si<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  Al<sup>3+</sup> v tetraedrech nebo Al<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Mg<sup>2+</sup> v oktaedrech), vzniká deficit kladných náboj ů. Protože počet O– popř. OH– iontů je stálý, vznikne tak nadbytečný záporný náboj. Výsledný náboj silikátové vrstvy je dán druhem a počtem izomorfních náhrad a u jílových minerálů je *vždy záporný*. Nadbytečný záporný náboj je kompenzován pozitivním nábojem kationtů nebo pozitivně nabitými vrstvami hydroxidů umístěnými mezi silikátovými vrstvami, čímž je též zajišťována jejich soudržnost. Její síla roste s nábojem, resp. s hustotou kationové mezivrstvy. U většiny třívrstvých minerálů je však tak malá, že kationty jsou většinou hydratovány a silikátové vrstvy se bobtnáním oddalují. Míra bobtnání je závislá na náboji a druhu kationtů v mezivrstevním prostoru a je jedním z rozlišovacích znaků třívrstvých jílových minerálů. Je-li mezi silikátovými vrstvami vložena vrstva hydroxidů, jako např. u chloritů, minerál nemůže bobtnat (nedochází k hydrataci) [31].

#### 3.2.1.2 Původ povrchového záporného náboje jílových minerálů

Původ povrchového záporného náboje spočívá v tom, že každá minerální částice v kapalině jak koloidní (< 1  $\mu$ m) tak nanočástice (< 100  $\mu$ m) nese elektrokinetické náboje v závislosti na vlastnostech kapalné fáze jako je např. pH nebo iontová síla. Povrchový náboj jílových minerálů může vznikat v důsledku několika mechanismů popsaných níže.

Se sorpcí kationtů kovů na jílové minerály [20] úzce souvisí tzv. kationtová výměnná kapacita a jev izomorfní substituce popsaný výše. V půdě se běžně vyskytují kationty jako Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ale také toxické kovy jako např. Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> a další. Protože jsou tyto kationty kladně nabité, zatímco jíly a organická hmota v sedimentech a půdě jsou nabity záporně, dochází k vzájemnému poutání a tím pádem k zadržování těchto iontů na částicích půdy a sedimentů [6].

#### 1) Disociace povrchových skupin

Většina pevných minerálů se vyskytuje s disociovatelnými funkčními povrchovými skupinami jako je karboxylová (–COOH) a hydroxylová (–OH). Tyto skupiny můžou být ionizovatelné v závislosti na pH roztoku; povrch je nabit buď negativně při vysokém pH nebo pozitivně při nízkém pH. Pro oxidy kovů a hydroxidy platí:



kde M představuje kation kovu na povrchu jílových částic.

V důsledku toho, jsou  $H^+$  a  $OH^-$  považovány za potenciální určující ionty pro jednoduché oxidy kovů a hydroxidů jako např. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a AlOOH, a dále komplexy oxidů kovů včetně jílových minerálů a některých hydrofobních minerálů [6].

#### 2) Přednostní adsorpce iontů z roztoku

Tento mechanismus je nejčastěji pozorovaný a vyplývá z rozdílů afinit dvou fází některých specifických iontů. Tyto specifické ionty jako např.  $Ag^+$ ,  $\Gamma$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$  se můžou silně adsorbovat na pevném povrchu a nabíjet částici nebo naopak, nabitá částice se může stát nenabitou během takové adsorpce. Jedná se například o adsorpci H<sup>+</sup> a OH<sup>-</sup> na minerálních oxidech (rovnice 1 a 2),  $Ag^+$  a  $\Gamma$  adsorpci na částice jodidu stříbrného nebo adsorpci  $Al^{3+}$  a HDTMA<sup>+</sup> (Hexadecyltrimethylamonium) na clinoptilolitu (druh zeolitu). Mělo by být zmíněno, že zvláště pro ionty H<sup>+</sup> a OH<sup>-</sup> je těžké rozlišovat, zda nabíjení částice je způsobeno adsorpcí nebo disociací těchto iontů [6].

$$\begin{array}{c} -\operatorname{Si-OH} & + & \operatorname{H}^+ & \longrightarrow & -\operatorname{Si-OH_2^+} & (1) \\ -\operatorname{Si-OH} & + & \operatorname{OH}^- & \longleftarrow & -\operatorname{Si-(OH)_2^-} & (2) \end{array}$$

V minerálních jílech jsou aniontová centra reprezentována polárními silanolovými skupinami (Si–OH) nebo poměrně nepolární siloxanovou skupinou (Si–O–Si). Níže jsou uvedeny reakce mezi hydroxylovými skupinami na okrajích jílových minerálů a kovovými ionty ve vodném roztoku, které mohou probíhat třemi mechanizmy: povrchové vázání kovu (rov. 3), výměna ligandu (rov. 4) a jejich kombinace (rov. 5) [6]:

$$S-OH + M^{Z^+} \iff S-OM^{(Z^{-1})} + H^+$$
 (3)

$$S-OH + L^* \quad \Leftrightarrow \quad S-L + OH^* \tag{4}$$

$$S-OH + M^{z+} + L^{-} \Leftrightarrow S-L-M^{z+} + OH^{-}$$
(5)

#### 3) Izomorfní substituce

Jak již bylo popsáno výše, jíly jsou obecně charakterizovány aluminosilikáty a výskytem záporného náboje v přítomnosti vody, který má za následek substituci uvnitř krystalové mřížky Al<sup>3+</sup> za Si<sup>4+</sup> nebo Mg<sup>2+</sup> za Al<sup>3+</sup>. Následkem toho, záporné náboje v krystalové mřížce kompenzují takzvané vyměnitelné kationy např. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> a Ca<sup>2+</sup> vstupující do krystalové struktury. Když takovéto minerály vstoupí do kontaktu s vodou, některé z těchto kationtů můžou snadno disociovat, což vede k záporně nabitým povrchům. Když se minerální částice nachází v kapalině, jsou náboje přeneseny napříč pevným/kapalným rozhraním prostřednictvím jednoho z mechanismů uvedených nahoře [6].

#### 3.2.1.3 Minerály typu 1:1

Zástupcem jílových minerálů typu 1:1 je kaolinit, s obecným vzorcem Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>. Na povrchu kaolinitu jsou atomy kyslíku s volnými elektronovými páry (obr. 5A). Tyto elektrony se nachází v *p* orbitalech. Atomy kyslíku jsou tak částečně záporně nabité, jak je uvedeno symbolem  $\delta^-$ , protože jsou více elektronegativní než okolní atomy, jmenovitě křemík. Další povrch se skládá z –OH skupin, kde jsou atomy vodíku částečně kladně nabité, jak je uvedeno symbolem  $\delta^+$ . Elektrony v sigma vazbách mezi kyslíkem a vodíkem jsou staženy blíže ke kyslíku, protože je víc elektronegativní, čili odcházející vodík je částečně kladný. Důsledkem těchto částečných nábojů je to, že povrch kaolinitů je kompatibilní a atraktivní pro další vazby [5].



**Obr. 5:** Levá struktura (A) je znázornění kaolinitu 1:1 a vpravo (B) 2:1 jílový minerál. Tyto znázornění slouží k představě rozmístění povrchových skupin, povrchových elektronových párů, rozmístění vazeb a propojení mezi částicemi jílu. Převzato z [5].

Tento fakt má za následek zvětšenou stabilitu kaolinitu a tvoření relativně stabilních formací. Některé částice kaolinitu můžou být větší než 0,002 mm - horní mez pro jíl. Adsorpční aktivita kaolinitu je spojená s jeho povrchovými elektrony a částečně kladně nabitými atomy vodíky, a tak kaolinit může poutat anionty, kationty (toxické kovy), vodu a nukleofilní částice.

Na okrajích částic, nebo na rozrušených částicích budou vazby nevyrovnané. Tento fakt má za následek existenci záporné náboje, které přitahují kationty. Takto má kaolinit kladnou výměnnou kapacitu. Typicky jsou tyto náboje nahrazeny kationty kovů, zvláště Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> a Na<sup>+</sup>. Také další kationty mohou být poutány k těmto místům včetně kladně nabitých organických molekul, jako jsou např. kvarterní aminy a amonium. Protože jsou krystaly relativně velké a náboje se vyvíjejí jen na okrajích, kationová výměna kaolinitu je malá ve srovnání s ostatními jíly [5].

#### 3.2.1.4 Minerály typu 2:1

Jílové minerály typu 2:1 (obr. 5B) jsou menší a mnohem více komplexní než jílové minerály typu 1:1. Do této skupiny jílových minerálů patří smektit, illit, vermikulit a slída. Protože jsou tyto jílové minerály menší, mají větší povrch a více hran. Toto má za následek zvýšení kationové výměny a adsorpce. Nicméně, adsorpce u jílových minerálů typu 2:1 bude odlišná od adsorpce v kaolinitu (typ 1:1).

V těchto jílech není výměna kationtů limitována okrajovými efekty díky izomorfní substituci, která má za následek zvýšenou kationovou výměnu, změny tvaru částic a změny ve způsobu, jak interagují s vodou a kationty [5].

#### 3.2.2 Vazba toxických kovů organickou hmotu

Organická hmota (huminové látky) je dalším významným faktorem ve vazbě toxických kovů v sedimentu. Podobně jako u jílových minerálů, přítomnost záporného náboje u huminových látek umožňuje vazbu iontů toxických kovů.

#### 3.2.2.1 Huminové látky

Huminové látky (tab. 3.2) jsou přirozeně se vyskytující, biogenní, polyelektrické, různorodé organické makrosloučeniny, které mohou být charakterizované barvou od žluté až k černé, s vysokou molekulovou hmotností a stabilitou. Více specificky lze napsat, že huminové kyseliny jsou tmavě zbarevné, biologicky odolné, různorodé organické sloučeniny produkované jako vedlejší produkty mikrobiálního metabolismu. Huminové látky mohou tvořit až 80% půdního humusu (a až z poloviny vodního humusu) [11].



**Obr. 6:** *Huminová kyselina při 35000x zvětšení. Převzato z* [25].

**Tab. 3.2:** Hlavní obsah nekovových prvků v huminových látkách (měřeno v g/kg) získaných z půdy. Převzato a upraveno z [11].

Sloučenina	С	Н	Ν	S	0	H/C	O/C
Huminová kyselina	$554\pm38$	$48\pm10$	$36 \pm 13$	8 ±6	$360 \pm 37$	$1,04 \pm 0,25$	$0{,}50\pm0{,}09$
Fulvo kyselina	$453 \pm 54$	$50 \pm 10$	$26 \pm 13$	13 ±11	$462 \pm 52$	$1,35 \pm 0,34$	$0,78 \pm 0,16$

Huminové látky byly rozděleny do tří hlavních skupin, které se liší rozpustností a adsorpčními schopnostmi. *Huminové kyseliny* (obr. 6) jsou rozpustné v zásadách, ale nerozpustné v kyselinách, zatímco *fulvo kyseliny* (obr. 7) jsou rozpustné v obou, zásadách i kyselinách. Třetí skupina, tzv. *humin*, se nerozpouští ani v zásadách ani v kyselinách. Zhruba řečeno, huminové kyseliny a humin se většinou vyskytují v půdách a sedimentech jako část pevné fáze, zatímco fulvo kyseliny jsou více mobilní a mají odpovědnost za významnější část rozpuštěné organické hmoty v přírodních vodách [11].



**Obr. 7**: *Strukturní model fulvo kyseliny se zvýrazněnými hlavními funkčními skupinami. Převzato a upraveno z* [11].

Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) v sladkovodních proudech, řekách a jezerech se různí, od méně než 0,5 mg.l<sup>-1</sup> až po vysokých 100 mg.l<sup>-1</sup>, v závislosti na povaze toku vody, na podnebí, na trofickém stavu recipientu a znečišťujících látkách na vstupu. Nejvyšší hodnoty jsou nalézány u drenážních jímek, obsahující velká množství rašeliny. Průměrná hodnota pro hlavní světové řeky je 5 mg.l<sup>-1</sup>. Většina rozpuštěné organické hmoty zahrnuje fulvo a huminové kyseliny, společně s hydrofilními kyselinami. Koncentrace DOC, a tedy huminových látek v sladkovodních vodách kolísají s časem, ještě více než v jiných složkách životního prostředí [11].

Organická hmota je přítomna v suspendovaných sedimentech v jezerech, řekách, ústích řek a přímořských vodách, vznikající z větší části z erodovaných půd. Huminová hmota, přítomná v suspenzích je proto převážně terestriálního původu. Ve světově významných řekách, koncentrace částic organické hmoty koreluje s DOC, ale relativní množství se mění v závislosti na množství a povaze suspendovaného materiálu. Huminová hmota hraje významnou roli ve vazbě u kationtů v říčních suspendovaných sedimentech vázaných říčními suspendovanými sedimenty. Koncentrace DOC v intersticiálních vodách sedimentů závisí na tom, zda sediment je aerobní či anaerobní [11].

#### 3.2.2.2 Princip vazby toxických kovů huminovými sloučeninami

Molekuly huminových a fulvo kyselin mají díky přítomnosti karboxylových (–COOH), volných a vázaných fenolických (–OH) a částečně i hydroxylových skupiny ve svých strukturách záporný náboj. Množství těchto funkčních skupin je o něco větší u fulvo kyselin než u huminových kyselin. Záporný náboj u huminových sloučenin vzniká tak, že ve vodném roztoku se huminová sloučenina chová jako slabá Lewisova zásada a dochází k disociaci přítomných funkčních skupin (karboxylových, fenolických a hydroxylových), které po odštěpení protonu  $H^+$  nesou záporný náboj. Na tyto disociované funkční skupiny se pak vážou kationty toxických kovů (obr. 8) [26].

Komplexace iontů kovů s huminovými látkami je silně závislá na pH. Jakýkoliv úspěšný termodynamický model komplexace kovového inontu s huminovými látkami musí být proto také schopný modelovat vázání iontu. Proto byly vyvinuté četné modely k popisu vazba – kov a vazba – protonu s huminovými látkami a přírodní organickou hmotou. Mezi několik modelů patří model NICA [28] a NICA – Donnan model [29], dále Modely V a VI [30] nebo také konkurenční Gaussovský distribuční model [11].



**Obr. 8**: Huminová sloučenina s kationtovými výměnnými stranami tvořenými ionizací fenolických a acidických funkčních skupin. M<sup>+</sup> reprezentuje výměnné kationty. Převzato a upraveno z [5].

#### 3.2.3 Vazba toxických kovů specifickými mikrobiálními pochody

Třetím významným faktorem pro záchyt toxických kovů jsou specifické mikrobiální pochody probíhající v anaerobním prostředí vodních sedimentů. Jde konkrétně o proces redukce síranů, kdy sírany redukující bakterie přeměňují sírany na sulfidy, které mohou následně navázat toxické kovy jako nerozpustitelné sulfidy kovů.

Většina doposud popsaných sírany redukujících bakterií (SRB) patří do jednoho ze čtyř následujících kmenů (s některými příklady rodu): (i) mesofilní  $\delta$  – protobakterie s rody *Desulfovibrio*, Desulfobacterium, Desulfobacter a Desulfobulbus; (ii) termofilní gramnegativní bakterie s rodem Thermodesulfovibrio; (iii) grampozitivní s rodem Desulfotomaculum a (iv) Eurvarchaeota s rodem Archaeoglobus. Pátý rodokmen Thermodesulfobiaceae byl popsán nedávno. Mnoho SRB je přizpůsobeno k tomu, že mohou využívat akceptory elektronů, jiné než jsou sírany pro anaerobní respiraci. Tyto akceptory zahrnují elementární síru, fumaráty, dusičnany, dimethylsulfoxidy, Mn<sup>4+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Některé SRB jsou dokonce schopné aerobní respirace, ačkoli se tento proces jeví, že nepodporuje růst těchto bakterií a pravděpodobně poskytuje těmto organismům pouze energii na jejich výživu. Protože je disimilační redukce síranů inhibována za oxických podmínek, můžou SRB růst na úkor síranů pouze za kompletní absence molekulárního kyslíku. SRB jsou tak striktně považovány za anaerobní mikroorganismy a nachází se hlavně v anoxických prostředích bohatých na sírany. Tyto podmínky platí v mořských sedimentech, protože mořská voda je bohatá na sírany, jejich koncentrace dosahuje až 30 mM. SRB jsou rovněž přítomny ve sladkovodních sedimentech, avšak zde je koncentrace síranů zpravidla pod 1 mM díky kontinuálnímu udržování na této úrovni reoxidací H<sub>2</sub>S na sírany v oxickém/anoxickém rozhraní, kvůli činnosti chemolitotrofních a fotolitotrofních bakterií. SRB jsou nicméně většinou hojné v lokalitách, kde je dostupnost síranů neomezená. Schopnost mnoha SRB je tolerovat extrémní podmínky [7].

Redukce síranů se vyskytuje pouze tehdy, když chybí akceptory elektronů s vyšším redoxním potenciálem (např. kyslík nebo dusičnany). Tyto redukční podmínky síranů se nachází v půdách, sedimentech a stratifikované vodě, kvůli omezené hloubce proniknutí. Sulfidy, které jsou produkovány v anoxické části, jsou částečně transportovány do oxické části, kde jsou sulfidy oxidovány zpět na sírany. Redukce síranů a sulfidické oxidace tvoří hlavní cesty biologického sirného cyklu. SRB mohou využívat široký rozsah donorů elektronů, jako jsou alkoholy, mastné kyseliny, vodík, oxid uhelnatý či metan [7].

Redukce síranů na sulfidy lze obecně napsat rovnicí:

$$SO_4^{2-}$$
 + donor elektronů  $\rightarrow S^{2-}$  + oxidovaný substrát

Existence sulfidů s sebou přináší dva souběžné efekty:

- a) vznikající sulfidy vstupují velmi ochotně do reakcí s kationy kovů za vzniku nerozpustných sulfidů kovů, jako je pyrit (FeS<sub>2</sub>), chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>), ZnS, CdS, HgS a další, které se v sedimentu vysráží [2].
- b) díky disociaci vody vznikají ze sulfidů hydrogensulfidy, což je provázeno prudkou alkalizací, tedy vzestupem hodnot pH [2].

$$S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$$

Alkalizace prostředí pak vede ke zvýšení retenční schopnosti sedimentu pro toxické kovy; jednak se zvyšuje sorpce a komplexace, jednak se kovy imobilizují srážením jako uhličitany či hydroxidy [2].

#### **3.3** Toxické kovy a jejich formy v sedimentech

#### 3.3.1 Formy manganu v sedimentech a vodě

Chemie manganu v povrchových vodách a sedimentech byla studována poměrně nedávno. Mangan existuje ve dvou základních stavech:  $Mn^{4+}$  v oxických vodách a  $Mn^{2+}$  v anoxických vodách.  $Mn^{4+}$  je velmi nerozpustný a sráží se ve formě oxidu manganičitého  $MnO_2$  podle rovnice:

$$Mn^{4+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 4H^+$$
 (6)

který je převládající formou v manganu v oxických povrchových vodách. Obvykle se vyskytuje vázaný na povrchovou částici. Jakmile se částice usadí na dno tvořené sedimentem, mangan je transportován jako poskytující zdroj manganu v sedimentech. V oxické vrstvě sedimentu je MnO<sub>2</sub> stabilní. Nicméně, míchání částic působí na částice obsahující mangan, které mají být transportovány do anaerobní vrstvy sedimentu, kde je oxid manganatý termodynamicky nestabilní, a nastávají redukční reakce. Mn<sup>4+</sup> je redukován na Mn<sup>2+</sup>. K tomu, aby se toto mohlo uskutečnit, jsou potřeba dva elektrony, jak je znázorněno dílčí redukční reakcí:

$$MnO_2(s) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} - 4H^+ + 2H_2O$$
 (7)

Primární zdroj elektronů v sedimentu je rozkládající se organická hmota CH<sub>2</sub>O a oxidace dílčí reakce je:

$$CH_2O + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$$
(8)

Souhrnná redukční rovnice může být sestavena nahrazením elektronů vyžadovaných v rov. 7 za rov. 8 k vytvoření redoxní reakce:

$$MnO_{2}(s) + \frac{1}{2}CH_{2}O + 2H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + \frac{1}{2}CO_{2} + \frac{3}{2}H_{2}O$$
(9)

Na rozdíl od  $Mn^{4+}$  je  $Mn^{2+}$  více rozpustný a v pórové vodě sedimentu se vyskytuje v rozsahu mg.l<sup>-1</sup>. V důsledku toho může difundovat do oxické vrstvy sedimentu, kde podléhá oxidaci. Oxidace  $Mn^{2+}$  na  $Mn^{4+}$  nastává prostřednictvím ztráty dvou elektronů [9].

$$\mathrm{Mn}^{2+} \to \mathrm{Mn}^{4+} + 2\mathrm{e}^{-} \tag{10}$$

Pro kyslík jako akceptor elektronů, může být celková reakce založena na využití dílčí redukční reakce pro kyslík:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{11}$$

takže pak,

$$Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{4+} + H_2O$$
 (12)

Mn<sup>4+</sup>, který vzniknul srážením jako oxid manganatý (rov. 6) a celková redoxní rovnice je:

$$Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 2H^+$$
 (13)

Toto je reakce, která se vyskytuje v aerobní vrstvě sedimentu [9].

#### 3.3.2 Formy železa v sedimentech a vodě

Jako u manganu je chemie železa v přírodních vodách a sedimentech rovněž značně prostudována. Železo se ve vodách a sedimentech vyskytuje dvou formách: forma  $Fe^{3+}$  v oxických vodách a forma  $Fe^{2+}$  v anoxických vodách.  $Fe^{3+}$  je velmi nerozpustný a tvoří oxid-hydroxid železa (FeOOH) a nakonec více rozpustné oxidy železa. Jako mangan, železo se také vyskytuje vázané na částicích. Ale na rozdíl od manganu, železo tvoří jiné formy částic, které se nachází v přírodních vodách. Od té doby, co je zemská kůra tvořena přibližně 2 % železa, částice které se dostanou do přírodních vod, obsahují velké množství železa. Jakmile se tyto částice usadí na dno tvořené sedimentem, je železo rovněž transportováno. Toto je pak zdroj železa v sedimentech. Ne veškeré železo v sedimentech je reaktivní. Všeobecně je reaktivní část oxidu železa označována jako FeOOH (s), obsahuje hydroxid železitý  $Fe(OH)_3(s)$  a od FeOOH se liší pouze obsahem ve vodě:

$$FeOOH (s) + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 (s)$$
(14)

Termín oxid-hydroxid železa je označení pro sumu FeOOH (s),  $Fe(OH)_3$  (s) a další reaktivní pevné fáze železa, které jsou přítomny. V oxické vrstvě sedimentu je FeOOH stabilní. Avšak jako v případě manganu, při míchání částic dochází k transportu částic s železem k anaerobní vrstvě sedimentu, oxid-hydroxid železa je termodynamicky nestabilní a nastávají redukční reakce.  $Fe^{3+}$  je redukován na  $Fe^{2+}$ . Pro tento výskyt je potřeba jeden elektron, jak je znázorněno dílčí redukční reakcí:

FeOOH (s) + 
$$e^{-} \rightarrow Fe^{2+} - 3H^{+} + 2H_2O$$
 (15)

Opět je zdroj elektronů v sedimentu organická hmota CH<sub>2</sub>O a celkovou rovnici lze napsat:

FeOOH (s) 
$$+\frac{1}{4}$$
 CH<sub>2</sub>O  $+2$ H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup>  $+\frac{1}{4}$  CO<sub>2</sub>  $+\frac{7}{4}$  H<sub>2</sub>O (16)

Na rozdíl od  $\text{Fe}^{3+}$  je  $\text{Fe}^{2+}$  víc rozpustné a v pórové vodě sedimentu existuje v malém rozmezí mg.l<sup>-1</sup>. V důsledku toho se může rozšířit do oxické vrstvy sedimentu kde podléhá oxidaci. Oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  se děje ztrátou jednoho elektronu:

$$\mathrm{Fe}^{2+} - \mathrm{e}^{-} \to \mathrm{Fe}^{3+} \tag{17}$$

S kyslíkem, jako akceptorem elektronů, může být celková reakce založena na využití dílčí reakce pro kyslík (rov. 11), následované srážením oxid-hydroxidu železa FeOOH:

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeOOH(s) + 3H^+$$
(18)

nakonec celková redoxní rovnice je:

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow FeOOH(s) + 2H^+$$
 (19)

Toto je reakce vyskytující se v aerobní vrstvě sedimentu [9].

Chemie železa a manganu jsou si docela podobné. Obě oxidované formy jsou rozpustné a tvoří oxidy. Redukované formy jsou rozpustné a v rozsahu mg.l<sup>-1</sup>. Jejich koncentrace v pórové vodě jsou regulovány pevnými fázemi a sorpcí na částice [9].

#### 3.3.3 Formy kadmia v sedimentech a vodě

Redoxní potenciál systému sediment-voda ovlivňuje vazbu kadmia na částice sedimentu, zatímco pH a salinita ovlivňuje stabilitu jeho různých forem. V anoxických prostředích jsou téměř veškeré částice kadmia komplexovány nerozpustnou organickou hmotou či vázány na sulfidické minerály. Oxidace redukovaného sedimentu nebo vystavení kyselému prostředí má za následek transformaci nerozpustného sulfidicky vázaného kadmia do více mobilního a potencionálně biodostupného hydroxidu, uhličitanu a výměnných forem. Studie jezerních a říčních sedimentů signalizují, že většina kadmia je vázána na výměnná místa, uhličitanovou frakci a na minerální oxidy železa a manganu, které mohou být vystaveny chemickým změnám na rozhraní voda-sediment a jsou citlivé k remobilizaci ve vodě. V oxidované, blízko neutrální vodě, CdCO<sub>3</sub> omezuje rozpustnost Cd<sup>2+</sup>. Zvýšený obsah chloridů zvyšuje tvorbu chloridových komplexů, které snižují adsorpci kadmia v sedimentu, a tím roste mobilita kadmia a klesá koncentrace rozpuštěných Cd<sup>2+</sup> a biodostupnost [25].

#### 3.3.4 Formy olova v sedimentech a vodě

Hlavním zdrojem olova ve vodním prostředí jsou olovnaté benzíny a důlní průmysl. Ten je zdrojem anorganických sloučenin olova. Tetraalkylolovnaté sloučeniny (R<sub>4</sub>Pb) se do atmosféry dostávaly spalováním benzínů obsahujícím organoolovnaté sloučeniny jako aditiva. Tyto sloučeniny se rozloží a vytváří trialkylolovo (R<sub>3</sub>Pb), dialkylolovo (R<sub>2</sub>Pb) a nakonec anorganické aerosoly olova (Pb<sub>2</sub>). Byla rovněž prokázána tvorba alkylolovantých sloučenin z anorganického olova v životním prostředí. Například sedimenty a několik druhů mořských rostlin kultivovaných v laboratoři s přidaným anorganickým olovem produkovaly alkylolovnaté sloučeniny, obzvláště Me<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup> [27]. V přírodních vodách se olovo vyskytuje v kyselých podmínkách jako Pb<sup>2+</sup> a v slabě alkalických nebo neutrálních prostředích jako karbonátokomplex  $[PbCO_3(aq)]^0$ . V alkalických podmínkách se vyskytují hydroxokomplexy [PbOH]<sup>+</sup> a dikarbonátokomplexy [Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Obě organické a anorganické formy olova představují vážná zdravotní rizika pro všechny formy života. Anorganické sloučeniny olova (sulfidy, uhličitany a síranové minerály) jsou obvykle bohaté v sedimentech, ale mají nízkou rozpustnost v přírodních vodách. Přirozeně se vyskytující olovo v minerálních nánosech není za normálních podmínek prostředí moc mobilní, ale za mírně kyselých podmínek se stává o něco více rozpustné. Rozpustnost olova je málo ovlivňována redoxním potenciálem. Olovo je těsně vázáno za silných redukčních podmínek sulfidickým minerálním srážením a s nerozpustnou organickou hmotou. Studie organismů žijících na dně ukazují, že sediment bohatý na železo inhibuje biodostupnost olova. U studie jezerních a říčních sedimentů, bylo nejvíce olova vázáno na uhličitanovou frakci nebo na minerální oxidy železa a manganu, oba případy odpovídají chemickým změnám na rozhraní sedimentvoda a jsou citlivé na remobilizaci ve vodě. V znečištěném prostředí řek je olovo nejúčinněji vyplavováno nenánosovými uhličitany a minerálními oxidy železa a manganu a je méně mobilní než kadmium [25].

#### 3.4 Vzorkování sedimentů a pórové vody

V sedimentech bývají kovy pevně vázány a po změně podmínek jako pH či redoxní potenciál může dojít k jejich uvolnění a vnesení tak do životního prostředí. K pochopení těchto jevů je třeba znát obsahy a formy kovů v sedimentu a jejich hloubkové profily k určení možných toků v systému voda - sediment.

Pro výpočet uvolněných kovů ze sedimentu a jejich toku do okolní vodné fáze je proto nutné změřit hloubkové profily kovů s dostatečně vysokým rozlišením. Znalost těchto toků je důležitá pro studium koloběhu prvků v životním prostředí a k odhadu možné kontaminace vod starými zátěžemi uloženými

v sedimentech v případě změn podmínek, ke kterým dochází během střídání ročních období nebo během nenadálých událostí, jako jsou povodně [34].

V průběhu odběru a během dalšího zpracování před vlastním analytickým stanovením probíhají totiž ve vzorku fyzikálně-chemické změny, které mají za následek změnu rozdělení specií a vedou tak k chybným závěrům při interpretaci získaných výsledků. Těmto případným transformačním změnám se lze vyhnout měřením *in situ*. Výhodou měření *in situ* je kromě eliminace rušivých vlivů při vzorkování, a následně po vzorkování, také možnost získání detailních časových a prostorových dat, či měření koncentračních gradientů a toků látek na přírodních rozhraních. Například dialýza, běžně používaná metoda k měření koncentrací kovů *in situ* v pórové vodě sedimentu, vyžaduje dlouhý čas k ustavení koncentrační rovnováhy a nedosahuje požadovaného rozlišení a citlivosti [34].

Tato diplomová práce se zabývá použitím techniky *in situ*, známé pod zkratkou DGT (Diffusive Gradients in Thin Films Technique), k měření hloubkových profilů kovů v sedimentech a k měření koncentrací vybraných labilních forem kovů ve vodě v Brněnské přehradní nádrži.

#### 3.5 Technika difuzního gradientu v tenkém filmu DGT

Technika difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT) byla v roce 1994 vynalezena na Lancasterské universitě autory Williamem Davisonem a Hao Zhang [35].

Technika DGT má také schopnost prekoncentrace a lze ji použít pro stanovení časově průměrných koncentrací látek při monitorování vodných systémů, pro sledování toků látek v sedimentech a půdách, pro speciační analýzu se zaměřením na labilní anorganické a organické formy kovů nebo pro odhad biodostupnosti kovů v půdách. DGT technika umožňuje také sledování hloubkových profilů látek v sladkovodních a mořských sedimentech, jezerech apod. [12-15].

#### **3.5.1 Princip techniky DGT**

V DGT technice se využívají dva typy polyakrylamidových hydrogelů - difuzní a sorpční. Princip spočívá v difuzi sledované látky (např. toxické kovy) přes vrstvu difuzního gelu a její následná sorpce na sorpční gel se zabudovaným iontoměničem. Pro toxické kovy to bývá nejčastěji CHELEX-100 (obr. 9) s iminodioctovou funkční skupinou zakotvenou na styrendivinylbenzenovém kopolymerním nosiči [17].



Obr. 9: Změna struktury Chelexu s růstem pH. Převzato ze [17].

Po ponoření DGT vzorkovací jednotky do měřeného roztoku difundují ionty přes dobře definovanou vrstvu difuzního gelu o známé tloušť ce  $\Delta g$  k sorpčnímu médiu. Ionty prošlé difuzním gelem jsou na povrchu iontoměniče imobilizovány na funkčních skupinách, a to tak dlouho, dokud není jeho kapacita nasycena [19].



**Obr. 10:** *Schematické znázornění koncentračního gradientu ve vzorkovací jednotce DGT. Převzato z* [19].

Většina hydratovaných kationtů s průměrem 0,2 - 0,3 nm difunduje polyakrylamidovým gelem s póry většími než 2 - 5 nm. Velikost pórů závisí na množství síťovadla na bázi derivátu agarosy, které je přidáváno k roztoku monomerního akrylamidu. V difuzní vrstvě se ve velmi krátké době (asi 60 s) ustaví lineární koncentrační gradient (obr. 10), který tvoří základ pro kvantitativní interpretaci měření bez potřeby další kalibrace techniky DGT [19].

#### 3.5.2 Princip stanovení koncentrací labilních specií kovů ve vodách

Tok iontů difúzní vrstvou je dán I. Fickovým zákonem difuze:

$$F = D \frac{dC}{dx}$$
(20)

kde *F* je tok iontů kovů difuzní vrstvou (mol.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), *D* je difuzní koeficient (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) a dC/dx je koncentrační gradient (mol.cm<sup>-4</sup>) [18].

Jestliže difúzní koeficienty iontů přítomných v gelu jsou shodné s difuzními koeficienty iontů ve vodě, lze I. Fickův zákon difuze napsat ve tvaru:

$$F = \frac{D(C_b - C')}{(\Delta g + \delta)}$$
(21)

kde  $C_b$  je koncentrace iontů ve vnějším roztoku (mol.cm<sup>-3</sup>), C' je koncentrace iontů kovů na rozhraní sorpčního a difuzního gelu (mol.cm<sup>-3</sup>),  $\Delta g$  je tloušťka difuzní vrstvy a  $\delta$  je tloušťka difuzní hraniční vrstvy, která vzniká mezi vrstvou difuzního gelu a vnějším roztokem [18].

Ustaví-li se rychle rovnováha při sorpci volných iontů na iontoměniči, potom je koncentrace rovna nule za předpokladu, že iontoměnič nebyl zcela nasycen. V dobře míchaných roztocích je tloušťka difuzní hraniční vrstvy  $\delta$  (cm) zanedbatelně malá ve srovnání s tloušťkou difuzní vrstvy  $\Delta g$  (cm). Předchozí rovnici tak lze napsat ve zjednodušeném tvaru:

$$F = \frac{D.C}{\Delta g}$$
(22)

Hmotnostní tok iontů kovů je definován jako množství iontů M (g) prošlé danou plochou exponované části gelu A (cm<sup>2</sup>) za jednotku času t (s):

$$F = \frac{M}{A.t}$$
(23)

Při aplikaci v praxi jsou jednotky DGT exponovány po určitý čas t. Po uplynutí této doby je sorpční gel vyluhován a množství navázaných iontů je následně zjištěno. Přímé měření koncentrace je možné pomocí technik použitých k analýze tuhých látek. Častěji jsou ionty ze sorpčního gelu eluovány známým objemem elučního činidla,  $V_e$ . Koncentrace iontů v eluátu  $C_e$  je stanovována obvykle pomocí atomové absorpční spektrometrie nebo optické emisní či hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Podíl eluovaných iontů kovů z celkového množství navázaných iontů je označován jako eluční faktor,  $f_e$ . Množství prošlých iontů je potom dáno vztahem, kde  $V_g$  je objem sorpčního gelu (cm<sup>3</sup>):

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e}$$
(24)

Spojením rovnic (22) a (23) je dán vztah pro stanovení koncentrace ve vnějším roztoku, C<sub>b</sub>:

$$C_b = \frac{M.\Delta g}{D.A.t} \tag{25}$$

kde *M* je množství kovů akumulovaných v sorpčním gelu (g),  $\Delta g$  je tloušťka difuzní vrstvy, *D* je difuzní koeficient při dané teplotě měření (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), *A* je plocha exponované části gelu a *t* je doba expozice jednotky DGT (s) [18].

#### 3.5.3 Princip stanovení koncentrací labilních specií kovů v sedimentech a půdách

Princip techniky DGT při analýzách půd a sedimentů není tak jednoznačný jako při jejím použití ve vodních systémech. Pórová voda v sedimentech půd představuje objemově omezený a nemísitelný systém. Jsou-li ionty uvolňovány z tuhé fáze sedimentu do pórové vody rychle, deficit vzniklý odčerpáváním iontů jednotkou DGT je vyrovnáván. Jestliže tento deficit není vyrovnáván dostatečně rychle, lze aktuální koncentraci iontů na povrchu jednotky DGT za předpokladu lineární difúze vypočítat z *II. Fickova zákona difúze*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \tag{26}$$

Při umístění jednotky DGT do sedimentu se tok iontů k sorpčnímu gelu snižuje s časem, proto se v tomto případě měří střední hodnota toku. Tuto hodnotu lze zjistit integrací *II. Fickova zákona difúze* podle doby expozice (0, t) [18]:

$$F_{(x,t)} = D\left(\frac{\partial c_{(t,x)}}{\partial x}\right)$$
(27)

Odezva DGT jednotky při aplikaci v sedimentu odpovídá jednomu ze tří případů, které jsou znázorněny na obr. 11,



**Obr. 11**: Schematické znázornění koncentračního gradientu kovů v gelu DGT a v pórové vodě v blízkosti vzorkovací jednotky DGT. Převzato z [37].

a lze je popsat následovně:

Případ 1:

Koncentrace iontů v pórové vodě sedimentu přilehlé k jednotce DGT není během doby expozice jednotky DGT snižována. Tento případ může nastat, jsou-li ionty odčerpané jednotkou DGT do pórové vody sedimentu plynule doplňovány z pevné fáze sedimentu. Naměřená koncentrace iontů v jednotce DGT v tomto případě může být interpretována jako koncentrace labilních specií v pórové vodě [37].

#### Případ 2:

Pevná fáze sedimentu je schopna uvolňovat ionty do pórové vody sedimentu, avšak tento proces je velmi pomalý a nezabrání snižování koncentrace iontů v pórové vodě, v blízkosti jednotky DGT. Jednotka DGT v tomto případě měří průměrnou koncentraci iontů na povrchu difúzního gelu jednotky DGT za daný čas expozice c<sub>a</sub> [37].

Případ 3:

V pevné fázi nejsou vázány žádné výměny schopné kovy. K doplňování iontů do pórové vody sedimentu nedochází a koncentrace iontů v blízkosti jednotky DGT je snižována. K úplnému vyčerpání iontů z pórové vody jednotkou DGT však nedochází, neboť ionty jsou do pórové vody doplňovány difúzí ze vzdálenějších vrstev sedimentu, tento případ lze popsat vztahem (26).

Do jaké míry dochází k doplňování iontů z pevné fáze sedimentu lze také zjistit současnou aplikací dvou jednotek DGT s rozdílnou tloušťkou difúzní vrstvy  $\Delta g_1 a \Delta g_2 (\Delta g_1 > \Delta g_2)$ . Z rovnice (25) tak lze výpočtem získat dvě koncentrace  $c_{a1} a c_{a2}$ . Stav kdy  $c_{a1} / c_{a2} \cong 1$ , tj. obě koncentrace  $c_{a1} a c_{a2}$  jsou pro obě tloušťky difúzní vrstvy stejné, pak může být označen jako případ 1 (obr. 11), kdy dochází k plynulému doplňování iontů z pevné fáze sedimentu do pórové vody a koncentrace iontů v pórové vodě sedimentu přilehlé k jednotce DGT není během doby expozice jednotky DGT snižována. Případ 2 (obr. 11), kdy je proces výměny iontů mezi pevnou fází a pórovou vodou pomalý a nezabrání snižování koncentrace iontů v pórové vodě, v blízkosti jednotky DGT, můžeme identifikovat, jestliže  $c_{a1} \neq c_{a2}$ , avšak podíl těchto koncentrací je menší než podíl tlouštěk difúzní vrstvy  $\Delta g_1 a \Delta g_2$  ( $c_{a1} / c_{a2} < \Delta g_1 / \Delta g_2$ ). V případě 3 (obr. 11), kdy v pevné fázi nejsou přítomny žádné výměny schopné kovy, lze předpokládat, že  $F_1 = F_2$  (rovnice 21) neboť ionty budou k jednotce DGT difundovat celou šířkou sedimentu a efekt difúzní vrstvy tak bude zanedbatelný. Za těchto podmínek je tedy podíl koncentrací  $c_{a1} a c_{a2}$  roven podílu tlouštěk difúzní vrstvy  $\Delta g_1 a \Delta g_2$  ( $c_{a1} / c_{a2} = \Delta g_1 / \Delta g_2$ ), jak vyplývá z rovnice (21) tj. koncentrace  $c_{a1}$  naměřená s gelem o větší tloušťce bude větší než koncentrace  $c_{a2}$  naměřená s gelem o menší tloušťce [37].

#### 3.5.4 Použití DGT techniky ve speciační analýze

Techniku DGT lze dále s úspěchem použít k určování forem sledovaných kovů ve vodách a pórových vodách sedimentů a půdách. Technika DGT měří pouze ty formy kovů, které se zachytí na iontoměniči v sorpčním gelu. V přírodních systémech může nastat několik případů znázorněných na obr. 12:



**Obr. 12:** Schéma koncentračních gradientů v přítomnosti volného iontu kovu M a jeho komplexu s organickým ligandem ML, který je (a) labilní, (b) inertní a (c) částečně labilní. Převzato z [19].

Ve sledovaném systému se předpokládá přítomnost dvou forem určitého kovu, a to volný ion kovu M a jeho komplex s organickým ligandem ML. Mezi uvedenými formami je v systému ustavena rovnováha

$$M + L \leftrightarrow ML \tag{28}$$

V prvním případě (obr. 12a) reagují obě formy dostatečně rychle se sorbentem (Res) dle následujících rovnic:

$$M + Res \leftrightarrow MRes \tag{29}$$

$$ML + Res \leftrightarrow MRes + L \tag{30}$$

Koncentrace obou forem na rozhraní difuzní a sorpční vrstvy je tedy nulová a v difuzní vrstvě se ustavuje pro obě formy lineární koncentrační gradient. Formu ML lze označit jako labilní komplex. Kov vázaný v tomto komplexu je společně s volným iontem kovu měřen technikou DGT [19].

Jak je patrno z obr. 12b, v tomto případě dochází k vazbě pouze volného iontu kovu M. Komplex ML v průběhu difuze nedisociuje a tudíž není v sorpčním gelu vázán. Kov vázaný v komplexu ML není technikou DGT měřen a komplex ML lze označit za inertní [19].

Obr. 12c schematicky znázorňuje třetí možnost – přítomnost částečně labilního komplexu ML. Volný ion kovu M reaguje se sorbentem dle rovnice (29). Komplex ML však se sorbentem dle rovnice (30) nereaguje. Je však schopný disociovat. Rozhodující vliv při měření pak má kinetika výměny mezi formami M a ML [19].

Výběrem difuzního gelu a sorpčního média lze určovat, které formy kovů budou technikou DGT měřeny. Toho lze využít pro speciační měření. Základní vlastností difuzního gelu je velikost pórů, která určuje velikost specií schopných procházet gelem. Velikost pórů v gelu lze určovat při přípravě gelu volbou monomeru a síťovala. Použitím gelů s různou velikostí pórů lze tak od sebe rozlišit anorganické formy kovů a kovy vázané v malých a velkých komplexech. Vedle velikosti pórů difuzního gelu je významným faktorem při použití techniky DGT také tloušťka difuzního gelu. Zvyšováním tloušťky difuzního gelu je možno prodloužit dobu difuze a umožnit tak disociaci i kineticky stabilnějším komplexům. Na funkční skupiny iontoměniče v sorpčním gelu se vážou volné kovové ionty a ty frakce kovů, které jsou vázány v tzv. kineticky labilních komplexech, tedy komplexy, které v průběhu difuse vrstvou difúzního gelu stačí disociovat. Čas *t* potřebný pro difusi látky gelem tloušťky  $\Delta$ g je dán rovnicí 31:

$$t = \frac{\Delta g^2}{\pi D} \tag{31}$$

Pro běžně používanou tloušťku difusního gelu 0,5 mm a  $D = 7.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> je t = 2 min. Charakter měřených látek určuje také výběr sorpčního média v sorpčním gelu, neboť labilitu kovových komplexů je možné také ovlivnit výběrem iontoměniče s větší sorpční afinitou [14].

#### 3.5.5 Vzorkovací jednotka pro stanovení toxických kovů ve vodě

Vzorkovací jednotka používaná v DGT technice ke stanovení labilních specií ve vodách a půdách má tvar pístu (obr. 13).



Obr. 13: Vzorkovací DGT jednotka (piston) - celkový pohled. Převzato z [18].

Na plastovém pístovém těle jsou uloženy dvě vrstvy polyakrylamidového hydrogelu a membránový filtr (obr. 14). Spodní vrstva označovaná jako sorpční gel je tvořena polyakrylamidovým hydrogelem obvykle o tloušťce 0,4 mm obsahujícím sorbenty s navázanými vhodnými funkčními skupinami. Druhá vrstva je tvořena také polyakrylamidovým hydrogelem s přesně definovanou tloušťkou (typicky 0,8 mm) obsahující 95 % vody, který bývá označován jako difuzní gel. Membránový filtr (velikost pórů 0,45 µm) chrání difuzní gel před mechanickým poškozením. Vše je uzavřeno plastovým víčkem s expozičním okénkem o průměru 2 cm [18].



**Obr. 14:** *Řez DGT jednotkou pro měření ve vodních systémech. Převzato z* [18].

#### 3.5.6 Vzorkovací jednotka pro stanovení toxických kovů v sedimentech

Vzorkovací DGT jednotka (obr. 15), využívaná pro měření hloubkových profilů v sedimentech má rozměry 24 cm na délku a 4 cm na šířku. Spodní vrstva umístěná na vzorkovací jednotce je sorpční gel s určitým iontoměničem (např. Chelex), na sorpční gel je umístěn difuzní gel s přesně definovanou tloušťkou (0,8 mm). Oba gely chrání před mechanickým poškozením membránový filtr. Nakonec jsou všechny tyto tři části uzavřeny druhou částí vzorkovací jednotky - pomocí plastového rámečku s expozičním oknem o šířce 1,8 cm.



**Obr. 15:** Jednotlivé díly ve vzorkovací DGT jednotce pro měření in situ hloubkový profilů v sedimentech. Převzato ze [14].

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Chemikálie

Seznam použitých chemikálií:

- Síťovadlo na bázi agarosy (cross linker), 2% roztok DGT Research Ltd., Velká Británie
- Akrylamid, 40% roztok Merck, Německo
- N,N,N',N' tetramethylendiamin (TEMED), 99% roztok Sigma-Aldrich GmbH, Německo
- Peroxosírany amonný, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> p.a. Sigma-Aldrich GmbH, Německo
- Chelex-100, Na<sup>+</sup> forma, 200-400 mesh Bio-Rad Laboratories, Inc., Spojené státy americké
- Standardní roztok Fe 1,000±0,002 g.l<sup>-1</sup> Analytika Praha, spol. s.r.o., Česká republika
- Standardní roztok Mn 1,000±0,002 g.l<sup>-1</sup> Analytika Praha, spol. s.r.o., Česká republika
- Standardní roztok Pb 1,000±0,002 g.l<sup>-1</sup> Analytika Praha, spol. s.r.o., Česká republika
- Standardní roztok Cd 1,000±0,002 g.l<sup>-1</sup> Analytika Praha, spol. s.r.o., Česká republika
- Kyselina dusičná, HNO<sub>3</sub> konc. p.a. Penta, Česká republika
- Dusičnan sodný, NaNO<sub>3</sub> p.a. Lachema Brno, Česká republika
- Kyselina chlorovodíková, HCl konc. p.a. +, Analytika Praha, spol. s.r.o., Česká republika
- Kyselina dusičná, HNO<sub>3</sub> konc. p.a. +, Analytika Praha, spol. s.r.o., Česká republika

Při přípravě DGT gelů byla použita ultračistá voda připravená přístrojem Milli-Q Academic od firmy Millipore. Specifická vodivost ultračisté vody dosahovala hodnot  $0,055 \ \mu S.cm^{-1}$ .

#### 4.2 Instrumentace

Při diplomové práci bylo použito následující přístrojové vybavení a pomůcky:

- Atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací, AAS ZEEnit 60 Analytik Jena AG, Německo
- Atomový absorpční spektrometr s atomizací v plameni, SpectrAA 30 Varian, Spojené státy americké
- ICP-MS ELAN<sup>®</sup> DRC-e, PerkinElmer Life And Analytical Sciences, Inc., Spojené státy americké
- MLS-1200 Microwave Ashing System Milestone Inc., Spojené státy americké
- Orbitální třepačka s orbitem 4,5 mm a rychlostí 0 2500 ot/min, MS2 Minishaker IKA Works, Inc., Spojené státy americké
- Míchačka Lavat, Česká republika
- Horkovzdušná sušárna Memmert ULE 500, Německo
- Elektronické analytické váhy, TB 215D Denver instrument GmbH, Německo
- Plastové vzorkovací DGT jednotky, DGT Research, Ltd., Velká Británie
- Mikroprocesorový digitální pH metr s kombinovanou SenTix 97T elektrodou, pH 320/Set-1 WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Německo
- Dělené mikropipety s rozsahem 0,5 10 µl a 100 1000 µl, Finipipette, Finsko
- Dělené mikropipety s rozsahem 1 5 ml a 100 1000 µl, Biohit, Finsko
- Membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm, Supor<sup>®</sup>-450, Pall Corp., Spojené státy americké
- Skla na DGT gely, rozměry 215 x 85 x 3 mm
- Teflonové distanční fólie tloušťky 0,25 a 0,50 mm, rozměry 110 x 40 mm, 132 x 33 mm
- Plastová pinzeta, plastové mělké vaničky, plastové nádobky, chirurgické nesterilní rukavice

#### 4.3 Pracovní postupy

#### 4.3.1 Příprava difuzního gelu

Základem obou gelů (difuzního a sorpčního) je gelový roztok, který se skládá ze 40% akrylamidu, cross-linkeru (síťovadla) a ultračisté vody. Na přípravu 33 ml gelového roztoku bylo použito 12,5 ml 40% akrylamidu, 5 ml cross-linkeru a 15,8 ml ultračisté vody.

Na přípravu difuzního polyakrylamidového APA gelu (agarosepolyacrylamide gel) bylo potřeba 3 ml gelového roztoku, 15 µl 50% roztoku TEMEDu, který je katalyzátorem polymerační reakce a nakonec 21 µl 7% roztoku peroxosíranyu amonného, což je iniciátor polymerace. Peroxosírany amonný se připravoval vždy čerstvý před začátkem přípravy samotného APA gelu, rovněž byly před samotnou přípravou nachystány dokonale čistá (v roztoku kyseliny dusičné naložená) a suchá skla. Mezi obě skla se umístily distanční teflonové fólie o tloušťce 0,25 mm nebo 0,50 mm o rozměrech 110 x 40 mm a skla se poté zajistily pomocí kovových svorek. APA gel vzniklý smísením všech tří složek byl v plastové zkumavce dokonale promíchán na orbitální třepačce. Takto promíchaný roztok byl ihned pipetován mezi předem připravená skla. Naplněná forma byla uložena ve svislé poloze do horkovzdušné sušárny temperované na 42 °C po dobu 45 min. Zde proběhla polymerační reakce.

Po vyjmutí formy ze sušárny byla forma opatrně otevřena a ztuhlý gel byl pomocí střičky s ultračistou vodou a plastové pinzety přesunut do mělké plastové nádobky rovněž s ultračistou vodou. Zde byl ponechán minimálně 24 hodin hydratovat, během hydratace gelu byla provedena 3x výměna ultračisté vody z důvodu dokonalého odstranění zbytků polymeračních činidel z připraveného difuzního gelu. Po nabobtnání difuzního gelu do konstantní délky a tloušťky 0,4 mm resp. 0,8 mm byly z něj nakrájeny proužky o rozměrech 162 x 27 mm a dále několik disků o průměru 2,35 cm. Takto nařezané difuzní gely byly uchovány do doby použití v 0,01 M roztoku dusičnanu sodného.

#### 4.3.2 Příprava sorpčního gelu

Na přípravu sorpčního gelu byl použit gelový roztoku, TEMED jako katalyzátor, peroxosírany amonný jako iniciátor a sorbentu Chelex-100. Do plastové zkumavky bylo na analytických vahách naváženo 0,42 g  $\pm$  0,02 g sorbentu Chelex-100. Pak bylo k tomuto sorbentu nepipetováno 2 ml gelového roztoku, promícháno na orbitální třepačce a směs byla ponechána 20 - 30 minut bobtnat. Po nabobtnání bylo k této směsi přidáno 6 µl TEMEDu a nakonce 12 µl peroxosíranyu amonného. Směs byla důkladně promíchána a okamžitě nepipetována do formy (obr. 16) s distanční teflonovou fólií tloušťky 0,25 mm. Takto naplněná forma byla umístěna do vodorovné polohy do sušárny temperované na 42 °C po dobu 45 minut, kde došlo k sedimentaci částic sorbentu na jednu stranu polyakrylamidového gelu a následnému ztuhnutí.

Po 45 minutách byla forma vyndána ze sušárny, otevřena a sorpční gel byl opatrně vyjmut a přendán na hydrataci do mělké plastové nádobky s ultračistou vodou. Hydratování probíhalo minimálně 24 hodin a během hydratace byla provedena 3x výměna ultračisté vody. Poté byl sorpční gel nakrájen na proužky o rozměrech 162 x 27 mm a disky o průměru 2,35 cm a vše bylo uchováno v ultračisté vodě.



**Obr. 16:** *Horní obrázek znázorňuje přípravu difuzního gelu, dolní obrázek je forma s hotovým sorpčním gelem.* 

#### 4.3.3 Příprava DGT vzorkovacích jednotek

Plastové DGT vzorkovací jednotky pro měření hloubkových profilů sedimentů a jednotky ve tvaru pístů pro měření ve vodě jsou komerčně dodávané centrem DGT Research, Ltd.

Vzorkovací jednotky pro měření hloubkových profilů sedimentů (obr. 17) byly sestavovány tak, že na první spodní díl sondy se umístil připravený proužek sorpčního gelu s tloušťkou 0,4 mm tak, aby částice sorbentu byly orientovány směrem nahoru. Na sorpční gel byl poté umístěn proužek difuzního gelu s tloušťkami 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm. Nakonec byl na oba gely umístěn membránový filtr rovněž stejných rozměrů jako oba gely. Filtr má za úkol chránit difuzní gel před mechanickým poškozením. Na tyto tři části byl nakonec umístěn druhý díl plastové sondy s expozičním okénkem.

Vzorkovací jednotky tvaru pístu pro měření ve vodě (obr. 18) byly sestavovány způsobem, že na spodní díl pístu byl umístěn sorpční disk s tloušťkou 0,4 mm, dále difuzní disk tloušťky 0,8 mm a nakonec disk s membránovým filtrem. Tyto tři části byly poté uzavřeny druhým dílem vzorkovací jednotky ve tvaru prstence s expozičním okénkem o průměru 2 cm.



**Obr. 17:** Vzorkovací DGT jednotka pro měření in situ v sedimentech. Převzato ze [14].



**Obr. 18:** Rozdělaná vzorkovací DGT jednotka (piston) s difuzním gelem a membránovým filtrem.

#### 4.3.4 Odběry vzorků sedimentů a vody

Na Brněnské přehradě se uskutečnily celkem dva odběry vzorků sedimentů a dva odběry povrchové vody. Při každém odběru sedimentů byly odebrány dva dílčí vzorky. Oba vzorky povrchové vody byly odebírány do pětilitrových plastových nádob.

Při vzorkování byl využit gumový motorový člun říční policie Brno. Sedimenty byly odebírány z motorového člunu pomocí speciálního odběrného zařízení na sedimenty švédského typu (obr. 19) tzv. "Švédem". Toto odběrné zařízení měří asi 60 cm na výšku a váží zhruba 10 kilogramů. Skládá se z tlustostěnné plastové průhledné trubky o průměru 10 cm, která má na spodní straně zkosený obvod pro lepší zaboření do sedimentu. Zhruba v půlce odběrného zařízení jsou kolem celé trubky upevněny dva těžké kovové prstence a na tyto prstence jsou na obou stranách upevněny dvě delší kovové lišty. Kovové prstence trubku pevně obepínají a drží ji pevně spojenou s oběma kovovými lištami, které jsou v horní části u otvoru trubky spojeny s menším kovovým prstencem s plastovou membránou. Kovové lišty sahají asi 30 cm nad celé odběrné zařízení, kde jsou ukončeny držákem s karabinou, na kterou je upevněno dlouhé lano. Membrána funguje tak, že při ponoření odběrného zařízení se membrána mírně nadzdvihne a celé zařízení klesá volně svoji váhou na dno. Při zaboření odběrného zařízení do sedimentu se membrána uzavře a vytvoří tak podtlak, který následně umožňuje vytažení celého odběrného zařízení i se sedimentem na povrch (obr. 20). Na člunu byly sedimenty z odběrného zařízení opatrně a pečlivě přesunuty do dvou připravených neprůhledných plastových trubek, které se následně uzavřely víčky. Nakonec byly na člunu obě trubky se vzorky sedimentů vloženy do přepravního termoboxu.



**Obr. 19:** Odběrné zařízení na sedimenty švédského typu tzv. "Švéd".



**Obr. 20:** *Odběrné zařízení s odebraným sedimentem při vytahování z vody.* 

#### 4.3.5 Místa odběrů sedimentů a vody

Vzorky sedimentů byly odebírány dne 3. 9. a 3. 10. 2008 na místech, které jsou na obr. 21 vyznačeny zelenými body. U odběru sedimentů ze dne 3. 10. 2008 byl zároveň odebrán i vzorek povrchové přehradní vody. Druhý odběr vody z přehrady proběhl samostatně dne 13. 11. 2008.



**Obr. 21:** Místa odběrů sedimentů a vody z Brněnské přehrady.

#### 4.3.6 Expozice DGT jednotek v přehradním sedimentu

DGT jednotky pro měření hloubkových profilů sedimentů byly den před odběrem vloženy do plastové nádoby s ultračistou vodou a 5 hodin probublávány dusíkem pro odstranění kyslíku z gelů, který by způsobil nadhodnocení měřených dat. Po návratu do laboratoře byly DGT jednotky vyjmuty z plastové nádoby a okamžitě kolmo zabořeny do sedimentů. Do obou dílčích odebraných sedimentů byly aplikovány DGT jednotky (obr. 22) se třemi různými tloušťkami difuzního gelu a to 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm. DGT jednotky s tloušťkami 0,8 mm a 1,2 mm byly v sedimentu orientovány zády k sobě a jednotka s tloušťkou 0,8 mm byla orientována kolmo na obě jednotky. Při aplikaci DGT jednotek bylo zároveň změřeno pH a teplota vody nad sedimentem digitálním pH metrem.

Po 40 hodinové, resp. 39 hodinové expozici DGT jednotek v sedimentu byly jednotky vyjmuty a rozebrány. Iontoměničové gely byly nakrájeny plastovým nožem na 0,5 cm tenké proužky. Každý proužek gelu byl poté plastovou pinzetou přenesen do označené polyethylenové vialky a zalit 1 ml zředěné (1 M) kyseliny dusičné. Loužení probíhalo 48 hodin a v eluátech byly poté metodou ET-AAS stanoveny koncentrace Fe, Mn a Pb a několik vzorků bylo stanoveno pomocí ICP-MS v laboratoři Povodí Moravy, s.p.



Obr. 22: Expozice DGT jednotek pro měření hloubkových profilů do vzorků sedimentů.

#### 4.3.7 Expozice DGT jednotek v přehradní vodě

Vzorky povrchové přehradní vody byly odebírány do pětilitrových plastových barelů a v laboratoři byla voda přelita do pětilitrové plastové kádinky, do které byly vloženy DGT vzorkovací jednotky (pistony) zavěšené na silonovém vlasci, který byl upevněn na držáku ve stojanu (obr. 23). Kádinka byla umístěna na míchačku s magnetickým míchadlem, které zabezpečovalo neustálý pohyb vody a pistonů. Rovněž jako u sedimentů bylo v přehradní vodě změřeno pH a teplota.

Expozice pistonů ve vodě trvala 23 hodin, resp. 120 hodin, poté byly pistony vyjmuty a rozebrány. Disky s iontoměniči byly plastovou pinzetou přeneseny do polyethylenových vialek a zality 1 ml zředěné (1 M) kyseliny dusičné. Loužení disků probíhalo 48 hodin, v eluátech byly stanoveny koncentrace Fe, Mn, Cd a Pb metodou ET-AAS.



**Obr. 23:** *Expozice DGT jednotek v přehradní vodě.* 

## 4.3.8 Stanovení kovů technikou elektrotermické atomizace na atomovém absorpčním spektrometru AAS ZEEnit 60

Měření obsahu Fe, Mn, Pb a Cd ve výluzích ze vzorkovacích jednotek sedimentů a vody bylo prováděno na absorpčním spektrometru AAS ZEEnit 60 s elektrotermickým atomizátorem od německé firmy Analytik Jena AG (obr. 24). Atomový spektrometr měl Zeemanovskou korekci pozadí a automatický dávkovač MPE60. Ovládání přístroje bylo pomocí dodávaného softwaru WinAAS verze 3.15.0. Jako zdroj záření pro Fe a Mn byla použita multiprvková výbojka s dutou katodou (M-HCL), pro Pb a Cd byly použity jednoprvkové výbojky s dutou katodou (HCL).

Použité teplotní programy byly nastavovány na základě doporučení výrobce (tab. 4.2). Všechny parametry měření jsou uvedeny v tab. 4.1. Dávkovaný objem standardu a vzorku byl vždy 20 µl,

měření bylo dvakrát opakováno. Pro železo a mangan byla použita kalibrační křivka v rozsahu koncentrací  $0 - 40 \ \mu g.l^{-1}$ , pro olovo  $0 - 25 \ \mu g.l^{-1}$ . Standardy kovů pro kalibrační křivky byly připraveny ředěním základních standardů.

Tab. 4.1: Zákl	adní parametry i	nastavení pro železo,	mangan, olovo a	kadmium
----------------	------------------	-----------------------	-----------------	---------

Prvek	Fe	Mn	Pb	Cd
Vlnová délka [nm]	248,3	279,5	283,3	228,8
Spektrální šířka štěrbiny [nm]	0,2	0,2	0,8	0,8
Proud výbojky [mA]	10	7	7,5	6
Typ lampy	M-HCL	M-HCL	HCL	HCL

**Tab. 4.2:** Teplotní programy pícky pro jednotlivé kovy

	Teplota [°C]				Čas [s]				
	Prvek	Fe	Mn	Pb	Cd	Fe	Mn	Pb	Cd
	Sušení	80	80	80	80	10	10	10	10
	Sušení	90	90	90	90	20	20	20	20
S	Sušení	105	105	105	105	20	20	20	20
CE	Sušení	110	110	110	110	10	10	10	10
PRO	Pyrolýza	1100	1000	600	600	10	10	10	10
	Automatické vynulování <sup>1</sup>	1100	1000	600	600	6	6	6	6
	Atomizace	1850	1600	1200	1100	3	3	3	3
	Čištění	2200	2000	1800	1800	4	4	4	4

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Změření optického nulového stavu (absorbance = 0).



Obr. 24: AAS ZEEnit 60.

#### 4.3.8.1 Princip atomové absorpční spektrometrie

Princip atomové absorpční spektrometrie (obr. 25) lze rozdělit na dva kroky: konverze molekuly analytu na volné atomy v plynném stavu (atomizace) a následná absorpce záření těmito volnými atomy.



**Obr. 25:** Schematické znázornění elektronového přechodu vyskytujícího se v atomu při pohybu elektronu mezi základním a excitovaným stavem, vyplývající z absorpce charakteristického záření. Převzato a upraveno z [24].

Záření je absorbováno ve velmi úzkém intervalu vlnových délek – na spektrální čáře příslušející danému přechodu. Tak úzký interval nelze vymezit pomocí reálného optického systému a detekčního systému. Z toho vyplývá požadavek na použití čárového zdroje záření vyzařujícího záření o takové vlnové délce, která může být atomem sledovaného prvku absorbována. Atomový absorpční

spektrometr (obr. 26) se skládá ze tří nejdůležitějších částí: zdroje rezonujícího čárového záření, atomizátoru produkující volné atomy a detektoru (fotonásobiče). Další součástí je monochromátor (např. Czerny - Turner), pneumatický zamlžovač s plamenem, vyhodnocovací zařízení (počítač s příslušným softwarem) [21,22].



Obr. 26: Schéma atomového absorpčního spektrometru. Převzato a upraveno z [16].

V atomové absorpční spektrometrii se používají zdroje produkující čárová spektra, to jsou taková spektra, která soustřeďují zářivou energii do velmi úzkých spektrálních intervalů. Tyto čárová spektra jsou charakteristická pro každý měřený prvek a jejich vlnová délka vychází ze stavby elektronového obalu měřeného prvku. Existují dva typy výbojek, které se používají jako zdroje. První jsou výbojky s duto katodou HCL (Hollow-Cathode Lamp) (obr. 27), druhý typ jsou bezelektrodové výbojky EDL (Electrodeless Discharge Lamp) [21,22].



Obr. 27: Schéma výbojky s dutou katodou (HCL). Převzato a upraveno z [16].

Atomizátor (je zároveň i absorpčním prostředím) generuje ze vzorku volné atomy v plynném stavu, existuje několik typů atomizátorů např. nejstarší technika je plamenový atomizátor F AAS. Zde je ovšem nevýhoda v nízké citlivosti měření. V AAS se nejběžněji používají dva typy plamenů: vzduchacetylen (max. teplota plamene 2250°C) a oxid dusný-acetylen (max. teplota plemene 2700°C). Principem F AAS je převedení vzorku v pneumatickém zmlžovači na aerosol a následný transport aerosolu do plamene s určitou šířkou štěrbiny (obvykle to bývá 5 nebo 10 cm). Další atomizační technika je elektrotermická atomizace ETA (s grafitovou píckou), nebo technika generování hydridů a studených par [21,22].

Jako detektory záření se v AAS používají fotonásobiče, to jsou evakuovaná skleněná pouzdra se vstupním okénkem z křemene. Uvnitř fotonásobiče je fotokatoda a série dynod. Fotony, které naráží na fotoemisní katodu emitují kvůli fotoelektrickému jevu elektrony. Tyto elektrony jsou následně urychleny směrem k sérii přídavných elektrod nazývaných dynody. V každé z dynod jsou dodatečně generovány další elektrony. Tento kaskádový efekt vytváří 10<sup>5</sup> až 10<sup>7</sup> elektronů pro každý foton narážející první katody v závislosti na počtu dynod a urychlujícího napětí. Toto zesílení signálu je nakonec soustředěno v katodě, kde může být měřeno [21,22].

## 4.3.9 Stanovení kovů metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Kvůli nefunkčnímu školnímu přístroji ICP-MS mi bylo s laskavou pomocí laboratoře Povodí Moravy, s. p. proměřeno 30 vzorků výluhů z DGT jednotek pro měření hloubkových profilů v sedimentech z tloušťky difuzního gelu 0,8 mm. Měření bylo provedeno na přístroji ICP-MS ELAN<sup>®</sup> DRC-e od americké firmy PerkinElmer. V těchto 30 vzorcích bylo laboratoří proměřeno celkem 10 kovů a to Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, As, Co a Al.

#### 4.3.9.1 Princip hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Jedná se o ultrastopovou analytickou metodu, která dovoluje stanovovat obsah téměř všech prvků v periodické soustavě prvků v rozsahu jednotek  $pg.l^{-1}$  až  $ng.l^{-1}$ .

Princip metody ICP-MS (obr. 28) spočívá v převedení kapalného vzorku ve zmlžovači na aerosol, který je proudem argonu (nosný plyn) veden do hořáku. V hořáku prostřednictvím vysokofrekvenčního elektromagnetického pole vzniká plazma o teplotě okolo 10000 K. Jako plazmový plyn se taktéž používá argon. Do plazmatu je poté prostřednictvím nosného plynu vnášen aerosol vzorku. V plazmatu je vzorek převeden do atomárního stavu. Atomy jsou dále ionizovány a excitovány. Většina prvků v plazmatu ionizuje velmi efektivně (> 90%). Následně proud iontů vstupuje do kvadrupolového hmotnostního analyzátoru (další analyzátory používané v MS jsou např. magnetický analyzátor, iontová past či analyzátor doby letu TOF). V kvadrupolu jsou ionty separovány na základně jejich poměru hmotnosti a náboje (m/z). Kvadrupol se skládá ze čtyř stejně dlouhých kovových tyčí kruhového průřezu délky okolo 30 cm. Funkce kvadrupolu je taková, že ionty jsou přivedeny do středu osy kvadrupolu, kde začnou oscilovat na základě změn napětí na jednotlivých tyčí kvadrupolu. Na dvou protilehlých tyčích je vloženo kladné stejnosměrné napětí a na další dvě je vloženo záporné stejnosměrné napětí. Dochází k rychlému střídání napětí, přičemž se iont pohybuje ve směru nejbližší tyče kvadrupolu s opačným nábojem. Takto jsou ionty s určitým poměrem m/z vyvedeny z kvadrupolu a dostávají se na detektor. Jako detektor se v ICP-MS nejčastěji používá fotonásobič, další možnost je použití např. Faradayovy klece [33].



Obr. 28: Schéma přístroje ICP-MS.

# 4.3.10 Stanovení kovů plamenovou technikou na atomovém absorpčním spektrometru SpectrAA 30

Analýza mineralizátů po rozkladu sedimentů pro Fe a Mn byla provedena na přístroji SpectrAA 30 od firmy Varian (obr. 29), což je atomový absorpční spektrometr s atomizací v plameni. Zdroj záření byly použity výbojky s dutou katodou pro Fe a Mn. Parametry nastavení přístroje jsou uvedeny v tabulce 4.3. Kalibrace byla zvolena metodou kalibrační křivky, standardy Fe a Mn byly připraveny ředěním základních standardů. Pro železo byla zvolena kalibrační křivka v rozmezí  $0 - 5 \text{ mg.l}^{-1}$  a pro mangan  $0 - 1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Prvek	Fe	Mn	
Druh plamene	acetylen-vzduch		
Průtok acetylenu [l.min <sup>-1</sup> ]	1,5		
Průtok vzduchu [l.min <sup>-1</sup> ]	3,5		
Proud výbojek [mA]	5 5		
Vlnová délka [nm]	248,3	279,5	
Spektrální šířka štěrbiny [nm]	0,2	0,2	
Výška hořáku [mm]	13,5	13,5	

Tab. 4.3: Parametry nastavení pro železo a mangan



Obr. 29: SpectrAA 30.

# 4.3.11 Rozklad sedimentů pomocí mikrovlnného mineralizátoru Milestone MLS-1200

Na rozklad [36] přehradních sedimentů byl použit mikrovlnný mineralizátor MLS-1200 (obr. 30) od americké firmy Milestone. Vzorky sedimentů byly mineralizovány ve 4 ml lučavky královské (směs 3 ml konc. HCl p.a.+ a 1 ml konc. HNO<sub>3</sub> p.a.+). Přesné navážky zhomogenizovaných sedimentů byly převedeny do šesti 35 ml tlakových teflonových patron. Pak byly do teflonových patron nepipetovány 4 ml lučavky královské, směs byla lehce promíchána, patrony byly uzavřeny víčky a ponechány 15 minut v klidu. Poté byly vloženy do rotujícího zásobníku a nakonec pevně utaženy speciálním klíčem. Podle doporučení výrobce byl vybrán a nastaven rozkladný program trvající celkem 24 minut. Program obsahoval 4 kroky, ve kterých bylo postupně dosaženo teplotního výkonu potřebného na rozklad sedimentů (tab. 4.4). Po skončení programu byl rotující zásobník ze zařízení vyndán a teflonové patrony byly po vychladnutí vyjmuty. Mineralizát z jednotlivých patron byl kvantitativně převeden do 25 ml odměrných baněk a doplněn destilovanou vodou po rysku.

Tab. 4.4: Nastavení rozkladného programu na přístroji Milestone MLS-1200

Krok	Čas [min]	Výkon [W]
1	6:00	250
2	6:00	400
3	6:00	650
4	6:00	250



Obr. 30: Mikrovlnný mineralizátor Milestone MLS-1200.

### 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 5.1 Výsledky vzorkování ze dne 3. 9. 2008

První odběr sedimentů (tab. 5.1) z Brněnské přehrady se uskutečnil 3. 9. 2008 za jasného počasí s teplotou vzduchu 28 °C. Odběry sedimentů byly provedeny pomocí speciálního odběrného zařízení na sedimenty (kapitola 4.3.4). Pro výpočet koncentrace iontů hloubkový profilů dle rovnice (25) byly použity tabelované hodnoty difuzních koeficientů pro teplotu 23 °C (Mn 5,54; Fe 5,79; Pb 7,61.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Tab. 5.1 Údaje o odběru sedimentů

Datum odběru	3. 9. 2008		
Dílčí odběr č.	1	2	
Teplota vody nad sedimentem [°C]	23,0	23,5	
рН	7,05	7,06	
Doba expozice DGT jednotek [hod]	4	0	

#### 5.1.1 Hloubkové profily manganu u prvního dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 mm (obr. 31) bylo nalezeno na fázovém rozhraní voda-sediment maximum koncentrace manganu 0,10 mg.l<sup>-1</sup>. Od fázového rozhraní voda-sediment až do hloubky 2,5 cm koncentrace  $Mn^{2+}$  pozvolna klesá, což může být způsobeno oxidací  $Mn^{2+}$  přítomným kyslíkem a dusičnany a tvorbou málo rozpustného  $MnO_2$  (rov. 13). Od hloubky 4 cm koncentrace manganu klesá a pohybuje se okolo 0,01 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní do hloubky 13 cm je 2,3 µg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 31) byl nalezen v hloubce 2 cm menší nárust koncentrace manganu s maximem koncentrace 0,07 mg.l<sup>-1</sup>. Tento menší nárust koncentrace pozvolna klesá až do hloubky 4 cm na hodnotu 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. Poté dochází k menším výkyvům koncentrací, až do hloubky 12,5 cm kde začíná postupně narůstat maximum koncentrace manganu. V hloubce 13 cm bylo nalezeno maximum koncentrace manganu 0,10 mg.l<sup>-1</sup>, toto maximum pozvolna klesá do hloubky 14,5 cm na hodnotu 0,01 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,05 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 1,2 mm (obr. 31) byl v hloubce 1,5 cm nalezen menší nárust koncentrace manganu s maximem koncentrace 0,08 mg.l<sup>-1</sup>. Tento nárust pozvolna klesá až do hloubky 3 cm, kde je koncentrace manganu rovna 0,02 mg.l<sup>-1</sup>. Od hloubky 3 cm do 11 cm se pohybuje průměrná koncentrace manganu okolo 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 11,5 cm začíná narůstat maximum koncentrace manganu, toto maximum je největší v hloubce 13,5 cm a má hodnotu 0,12 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,04 mg.l<sup>-1</sup>. Z podílu zdánlivých průměrných koncentrací  $Mn^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 0,89$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8} = 1,5$  je větší, než je podíl zdánlivých koncentrací  $Mn^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  [34].

Ionty  $Mn^{2+}$  jsou v hloubkách pod fázovým rozhraním voda-sediment patrně vázány sulfidy v nerozpustném MnS.



**Obr. 31**: *Hloubkové profily manganu u prvního dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.1.2 Hloubkové profily železa u prvního dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 mm (obr. 32) se v hloubce 1,5 cm pod fázovým rozhraním voda-sediment nachází zvýšená koncentrace železa s maximem 0,07 mg.l<sup>-1</sup>. Poté koncentrace pozvolna klesá a v hloubce 4 cm se nachází maximum koncentrace železa 0,06 mg.l<sup>-1</sup>. Toto maximum určuje hranice zóny redukce železa, kde jsou oxid-hydroxidy využívány jako substrát pro oxidaci organické hmoty bakteriemi. Od hloubky 5 cm koncentrace pozvolna klesá a pohybuje se okolo 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. Pokles koncentrace železa je způsoben redukcí přítomných síranů na sulfan, který váže železo v nerozpustné formě FeS. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 13,5 cm je 0,04 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 32) se průměrná koncentrace železa od rozhraní vodasediment pohybuje okol 0,03 mg.l<sup>-1</sup> až do hloubky 8,5 cm, kde začíná narůstat maximum koncentrace železa. V hloubce 9,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace železa 0,13 mg.l<sup>-1</sup>. Poté koncentrace klesá na 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. Dále se v hloubce 13 cm objevuje další nárust koncentrace železa s maximální hodnou 0,11 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,04 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 1,2 mm (obr. 32) je od hloubky 0 cm do 9 cm průměrná zdánlivá koncentrace 0,02 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 9,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace železa 0,14 mg.l<sup>-1</sup>. Poté se koncentrace snižuje a v hloubce 13,5 cm dosahuje hodnoty 0,05 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. Z podílu průměrných zdánlivých koncentrací  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 0,56$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8} = 1,5$  je větší, než je podíl zdánlivých koncentrací  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  [34].

Jak je vidět z grafů hloubkových profilů u tloušťky difuzní vrstvy 0,8 a 1,2 mm, průběh obou hloubkových profilů je podobný, protože DGT jednotky v sedimentu byly orientovány zády k sobě,

zatímco DGT jednotka s tloušťkou difuzní vrstvy 0,4 mm byla orientována kolmo na obě tyto jednotky.

Ionty Fe<sup>2+</sup> jsou v hloubkách pod fázovým rozhraním voda-sediment patrně vázány sulfidy v nerozpustném FeS.



**Obr. 32:** *Hloubkové profily železa u prvního dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.1.3 Hloubkové profily manganu u druhého dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 mm (obr. 33) se v hloubce 0,5 cm pod fázovým rozhraním vodasediment nachází zvýšený nárust koncentrace se maximem 0,28 mg.l<sup>-1</sup>. Poté koncentrace pozvolna klesá a v hloubce 5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace manganu s hodnotou 0,30 mg.l<sup>-1</sup>. Koncentrace pak dále klesá na hodnotu 0,03 mg.l<sup>-1</sup> v hloubce 6 cm. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,17 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 33) se maximum koncentrace manganu 0,34 mg.l<sup>-1</sup> nachází v hloubce 2 cm. Pak koncentrace začíná pozvolna klesat a v hloubce 5 cm dosahuje hodnoty 0,08 mg.l<sup>-1</sup>. Od hloubky 5,5 cm do 14,5 cm se zdánlivá průměrná koncentrace pohybuje okolo 0,05 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,11 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 1,2 mm (obr. 33) se v hloubce 3 cm vyskytuje nárust koncentrace manganu s maximem koncentrace 0,16 mg.l<sup>-1</sup>. Od hloubky 3,5 cm do 13 cm se průměrná zdánlivá koncentrace manganu pohybuje okolo 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 13,5 cm bylo zjištěno maximum koncentrace manganu s hodnotou 0,22 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,05 mg.l<sup>-1</sup>. Z podílu zdánlivých průměrných koncentrací  $Mn^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 0,47$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože

podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8}$  = 1,5 je větší, než je podíl zdánlivých koncentrací  $Mn^{2+}$   $c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  [34].

Ionty  $Mn^{2+}$  jsou v hloubkách pod fázovým rozhraním voda-sediment patrně vázány sulfidy v nerozpustném MnS.



**Obr. 33:** *Hloubkové profily manganu u druhého dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.1.4 Hloubkové profily železa u druhého dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 mm (obr. 34) se maximum koncentrace železa 0,58 mg.l<sup>-1</sup> nachází těsně pod rozhraním voda-sediment v hloubce 0,5 cm. Poté koncentrace klesá a průměrná zdánlivá hodnota koncentrace v rozmezí hloubek od 2 cm do 8,5 cm je 0,32 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 9 cm se nachází zvýšené maximum koncentrace železa s hodnotou 0,53 mg.l<sup>-1</sup>. Od hloubky 9,5 cm dochází k poklesu koncentrace s průměrnou zdánlivou koncentrací 0,26 mg.l<sup>-1</sup>. Od této hloubky pravděpodobně dochází k reakci sulfidů s Fe<sup>2+</sup> za vzniku málo rozpustného FeS. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,15 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 34) se maximum koncentrace železa 0,36 mg. $\Gamma^1$  nachází v hloubce 3,5 cm. Od této hloubky dochází k pozvolnému poklesu koncentrace až do hloubky 10 cm s koncentrací 0,15 mg. $\Gamma^1$ . V hloubce 10,5 cm se nachází zvýšené maximum koncentrace železa 0,26 mg. $\Gamma^1$ . Od hloubky 11 cm pak koncentrace pozvolna klesá s průměrnou zdánlivou hodnotou koncentrace 0,12 mg. $\Gamma^1$  až do hloubky 14,5 cm. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,18 mg. $\Gamma^1$ .

U tloušťky difuzní vrstvy 1,2 mm (obr. 34) je v 0,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment zvýšená hodnota koncetrace železa s maximem 0,33 mg.  $1^{-1}$ . Od této hloubky je patrný dlouhý pozvolný pokles koncentrace železa způsobený zřejmě přítomností hydrogensulfidů a sulfidů, které vznikají redukcí síranů. Sulfidy poté vážou ionty Fe<sup>2+</sup> v málo rozpustný FeS. V hloubce 13,5 cm bylo

nalezeno maximum koncentrace železa 0,49 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,15 mg.l<sup>-1</sup>. Z podílu průměrných zdánlivých koncentrací  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 0,83$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8} = 1,5$  je větší, než je podíl zdánlivých koncentrací  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  [34].



**Obr. 34:** *Hloubkové profily železa u druhého dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.1.5 Hloubkové profily olova u prvního a druhého dílčího odběru

Obrázek 35A je znázorněním prvního dílčího odběru s tloušťkou difuzní vrstvy 0,8 mm. Na fázovém rozhraní voda-sediment byla zjištěna koncentrace olova 0,6  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. Od fázového rozhraní do hloubky 11 cm dochází k postupnému poklesu koncentrace s průměrnou koncentrací 0,6  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V hloubce 11,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace olova 3,2  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V těchto hloubkách je olovo patrně vázáno přítomnými sulfidy v nerozpustný PbS. Průměrná koncentrace olova od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,7  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Obrázek 35B znázorňuje druhý dílčí odběr s tloušťkou difuzní vrstvy 0,8 mm, hodnoty koncentrací byly velmi podobné jako u prvního dílčího odběru. Na fázovém rozhraní voda-sediment byla koncentrace 3,6  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>, poté koncentrace klesá s průměrnou hodnotou koncentrace 0,8  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V hloubce 10 cm bylo nalezeno maximum koncentrace olova 3,5  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V těchto hloubkách je rovněž olovo patrně vázáno přítomnými sulfidy v nerozpustný PbS. Průměrná koncentrace olova od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 14 cm je 0,8  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Jak je vidět z obrázků 35A a 35B, hloubkové profily jsou téměř stejné. Hloubkový profil na obr. 32B je posunut mírně nahoru, což mohlo být způsobenu posunutím DGT jednotky v sedimentu.



**Obr. 35:** *Hloubkové profily Pb s tloušťkou difuzní vrstvy 0,8 mm. Levý graf znázorňuje první dílčí odběr a pravý graf druhý dílčí odběr.* 

#### 5.1.6 Stanovení obsahu kovů v odebraném sedimentu po rozkladu

Oba sedimenty z dílčích odběrů 3. 9. 2008 byly smíchány, směs byla rozdělena na dvě části a z každé části byly odebrány dva vzorky (1a, 1b, 2a a 2b), které byly rozloženy v mikrovlnném mineralizátoru. Postup přípravy vzorků sedimentů pro mikrovlnou mineralizaci je popsán v kapitole 4.3.11. Navážky na jednotlivé rozklady jsou uvedeny v tabulce 5.2.

Tab. 5.2: Navážky sedimentů

	Navážka [g]	
	Datum odběru	
č. vzorku	3. 9. 2008	
1a	0,2511	
1b	0,2507	
2a	0,2490	
2b	0,2510	

V získaných mineralizátech byly na atomovém absorpčním spektrometru ZEEnit 60 změřeny koncentrace Fe, Mn, Pb a Cd. Výsledné koncentrace byly přepočteny na g/kg sedimentu pro železo a mangan resp. mg/kg sedimentu pro olovo a kadmium.

Naměřené výsledky pro jednotlivé kovy jsou uvedeny v tab. 5.3 a byly porovnány s poskytnutými výsledky z Povodí Moravy, s.p. Pro srovnání byly použity výsledky Povodí Moravy, s.p. z odběrů provedených 26. 6. a 9. 10. 2008 uváděné v poskytnutých výsledcích jako hráz - lokalita č. 1.

Kow			Výsledky z Povodí Moravy, s.p.	
KOV	Naměřené výsledky		9. 10. 2008	26. 6. 2008
	č. vzorku	g.kg <sup>-1</sup>	g.kg <sup>-1</sup>	g.kg <sup>-1</sup>
	1a	1,48	1.04	1,65
Mn	1b	2,00	1,04	
	2a	1,58	2.25	1.21
	2b	1,60	2,33	1,51
	1a	53,35	57.00	44.40
Fe	1b	109,06	57,00	44,40
	2a	54,79	64 20	45,70
	2b	57,58	04,20	
	č. vzorku	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
	1a	236,56	55 30	51,40
Dh	1b	225,87	55,50	
10	2a	279,22	72 70	45,80
	2b	270,02	72,70	
Cd	1a	14,02	1.24	1,15
	1b	28,04	1,24	
	2a	5,65	1 79	0.86
	2b	8,54	1,/0	0,80

Tab. 5.3: Obsahy jednotlivých kovů v rozloženém sedimentu

#### 5.1.7 Závěr prvního odběru ze dne 3. 9. 2008

Do obou dílčích vzorků sedimentů ze dne 3. 9. 2008 byly aplikovány DGT jednotky se třemi tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm. Hloubkové profily jednotlivých kovů byly získány vynesením vypočítaných zdánlivých koncentrací  $C_b$  (rov. 26) proti hloubce sedimentu. U všech třech tloušťek difuzní vrstvy byly získány hloubkové profily manganu a železa. U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm byly získány hloubkové profily olova.

Průměrná koncentrace Mn u prvního dílčího odběru se pohybuje od 0,02 mg.l<sup>-1</sup> do 0,04 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace Fe se pohybuje od 0,02 mg.l<sup>-1</sup> do 0,04 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace Pb u prvního dílčího odběru je 0,7  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Průměrná koncentrace Mn u druhého dílčího odběru se pohybuje od 0,1 mg.l<sup>-1</sup> do 0,2 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace Fe se pohybují od 0,1 mg.l<sup>-1</sup> do 0,3 mg.l<sup>-1</sup>. Pro Pb je průměrná koncentrace u druhého dílčího odběru 0,8  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Z podílu průměrných zdánlivých koncentrací pro  $Mn^{2+}$  a  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace

iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8}$  je větší, než je podíl zdánlivých koncentrací Mn<sup>2+</sup> a Fe<sup>2+</sup> c<sub>a(1,2)</sub>/c<sub>a(0,8)</sub> [34].

Jak je vidět z obrázků 31 až 34 pro hloubkové profily Fe a Mn u tloušťek difuzní vrstvy 0,8 a 1,2 mm, ve většině případů dochází v hloubkách od 6 cm k rozpouštění manganu a železa. Tyto hloubkové profily jsou si podobné s hloubkovými profily olova (obr. 35A a B), které se také v hloubkách od 6 cm rozpouští. Z toho lze usuzovat, že olovo je vázáno na sulfidy železa a manganu.

V mineralizátech sedimentů byly stanoveny koncentrace Mn, Fe, Pb a Cd, tyto koncentrace byly porovnány s výsledky poskytnutými Povodím Moravy, s.p. Průměrný obsah manganu byl nalezen 1,7 g.kg<sup>-1</sup>, průměrný obsah železa byl 68,7 g.kg<sup>-1</sup>, průměrný obsah olova byl 253,0 mg.kg<sup>-1</sup> a průměrný obsah kadmia byl 14,1 mg.kg<sup>-1</sup>. Získané obsahy jsou ve velmi dobré shodě s daty poskytnutými Povodím Moravy, s.p. (tab. 5.3), průměrné obsahy olova a kadmia se liší, což je možno vysvětlit nehomogenním rozložením těchto prvků v sedimentech - odběry nebyly provedeny na přesně stejných místech.

#### 5.2 Výsledky vzorkování ze dne 3. 10. 2008

Druhý odběr sedimentů (tab. 5.4) z Brněnské přehrady se uskutečnil 3. 10. 2008 za oblačného počasí s teplotou vzduchu 19 °C. Odběry sedimentů byly rovněž provedeny pomocí speciálního odběrného zařízení na sedimenty (kapitola 4.3.4). První vzorek povrchové přehradní vody byl odebrán téhož dne se vzorky sedimentů, druhý odběr povrchové vody se uskutečnil zvlášť dne 13. 11. 2008. Oba vzorky vody byly odebírány do pětilitrové plastové nádoby. Pro výpočet koncentrace iontů hloubkových profilů dle rovnice (25) byly použity tabelované hodnoty difuzních koeficientů pro teplotu 14 °C (Mn 4,26; Fe 4,45; Pb 5,85; Cd 4,43.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) a pro teplotu 15 °C (Mn 4,39; Fe 4,59; Pb 6,03; Cd 4,57.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Datum odběru		3. 10. 2008	
Dílčí odběr č.	1	2	
Teplota vody nad sedimentem [°C]	14,1	15,0	
рН	7,21	7,09	
Doba expozice DGT jednotek [hod]	3	9	

Tab. 5.4: Údaje o odběrech sedimentů

#### 5.2.1 Hloubkové profily manganu u prvního dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 mm (obr. 36) je průměrná koncentrace manganu od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 7 cm pod fázovým rozhraním 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 7,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace manganu 0,13 mg.l<sup>-1</sup>. Poté dochází k poklesu koncentrace. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,04 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 36) se vyskytuje podobný hloubkový profil jako u předchozí tloušťky. V hloubce 5,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace manganu 0,04 mg.l<sup>-1</sup>. Od této hloubky dochází k poklesu koncentrace, která se pohybuje okolo 0,01 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,01 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 1,2 mm (obr. 36) se ve 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment vyskytuje nárust koncentrace manganu s maximem koncentrace 0,09 mg.l<sup>-1</sup>. Tuto zvýšenou

koncentraci manganu lze přisuzovat přítomností MnO<sub>2</sub>, který vzniká v oxických povrchových vodách (rovnice 6). Od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním do hloubky 6,5 cm se průměrná koncentrace manganu pohybuje okolo 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 7 cm bylo zjištěno maximum koncentrace manganu s hodnotou 0,09 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,03 mg.l<sup>-1</sup>.

Podíl průměrných zdánlivých koncentrací  $Mn^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 2,03$  je v tomto případě větší, než podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8}$ . Tato odchylka mohla být zřejmě způsobena nehomogenitou sedimentu.

Ionty  $Mn^{2+}$  jsou v hloubkách pod fázovým rozhraním voda-sediment patrně vázány sulfidy v nerozpustném MnS.



**Obr. 36:** *Hloubkové profily manganu u prvního dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.2.2 Hloubkové profily železa u prvního dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 mm (obr. 37) bylo v hloubce 0,5 cm nad fázovým rozhraním vodasediment nalezeno maximu koncentrace železa 0,37 mg.l<sup>-1</sup>. Toto maximum koncentrace lze přisuzovat přítomností Fe<sup>3+</sup>, který se vyskytuje v oxických povrchových vodách. Od fázového rozhraní do hloubky 11 cm poté koncentrace klesá a průměrná koncentrace železa je 0,03 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 37) je v hloubce 3,5 cm nad fázovým rozhraním zvýšená koncentrace železa 0,22 mg.l<sup>-1</sup>. Tato zvýšená koncentrace se rovněž vyskytuje kvůli přítomnosti  $Fe^{3+}$ , který se vyskytuje v oxických povrchových vodách. Poté koncentrace klesá do hloubky 5 cm s průměrnou koncentrací 0,09 mg.l<sup>-1</sup>. V 5,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace železa 0,27 mg.l<sup>-1</sup>. Poté dochází k poklesu koncentrace. Průměrná koncentrace od fázového rozhraní vodasediment do hloubky 11 cm je 0,12 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 1,2 mm (obr. 37) bylo ve 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment nelezeno maximum koncentrace železa 1,32 mg.l<sup>-1</sup>. Tato zvýšená koncentrace se taktéž vyskytuje kvůli přítomnosti Fe<sup>3+</sup>, který se vyskytuje v oxických povrchových vodách. Od této hloubky dochází k poklesu koncentrace a průměrná koncentrace od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,38 mg.l<sup>-1</sup>.

Podíl průměrných zdánlivých koncentrací  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 3,27$  je větší, než podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8}$ . Tato odchylka mohla být zřejmě způsobena nehomogenitou sedimentu.

Ionty Fe<sup>2+</sup> jsou v hloubkách pod fázovým rozhraním voda-sediment patrně vázány sulfidy v nerozpustném FeS.



**Obr. 37:** *Hloubkové profily železa u prvního dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.2.3 Hloubkové profily manganu u druhého dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 (obr. 38) se průměrná koncentrace manganu od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním po fázové rozhraní voda-sediment pohybuje okolo 0,05 mg.l<sup>-1</sup>. Poté dochází k poklesu koncentrace, v hloubce 11,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace manganu 0,25 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,07 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 38) se průměrná koncentrace od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment po hloubku 5 cm pohybuje okolo 0,01 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 9,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace manganu 0,33 mg.l<sup>-1</sup>, v těchto hloubkách jsou ionty  $Mn^{2+}$  patrně vázány sulfidy v nerozpustný MnS. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,09 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzního gelu 1,2 mm (obr. 38) byla v hloubce 3,5 cm nad fázovým rozhraním vodasediment nalezena zvýšená koncentrace manganu 0,36 mg.l<sup>-1</sup>. Tuto zvýšenou koncentraci manganu lze přisuzovat přítomností MnO<sub>2</sub>, který vzniká v oxických povrchových vodách (rov. 6). Poté dochází do hloubky 7 cm k poklesu koncentrace, která se pohybuje okolo 0,05 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 8,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace manganinu 0,39 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace manganu od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,11 mg.l<sup>-1</sup>.

Z podílu zdánlivých průměrných koncentrací  $Mn^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 1,30$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8} = 1,5$  je větší, než je podíl zdánlivých koncentrací  $Mn^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  [34].



**Obr. 38:** *Hloubkové profily manganu u druhého dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.2.4 Hloubkové profily železa u druhého dílčího odběru

U tloušťky difuzní vrstvy 0,4 mm (obr. 39) se ve 3,5 cm nad fázovým rozhraním nachází zvýšená koncentrace železa 0,25 mg.l<sup>-1</sup>. Je to zřejmě dáno přítomností  $Fe^{3+}$  v oxických podmínkách. Od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním začíná pokles koncentrace železa, do hloubky 9 cm se průměrná koncentrace železa pohybuje okolo 0,07 mg.l<sup>-1</sup>. V 9 cm bylo nalezeno maximum koncentrace železa 0,34 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,12 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm (obr. 39) se průměrná koncentrace železa pohybuje od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním do hloubky 9 cm okolo 0,09 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 9,5 cm bylo nelezeno maximum koncentrace železa 0,83 mg.l<sup>-1</sup>. Pak dochází k poklesu koncentrace. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,20 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 1,2 mm (obr. 39) se v 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment nachází zvýšená koncentrace železa 0,37 mg.l<sup>-1</sup>. Pak dochází k poklesu koncentrace a do hloubky 9 cm se průměrná koncentrace železa pohybuje okolo 0,07 mg.l<sup>-1</sup>. v hloubce 10,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace železa 0,69 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace železa od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,13 mg.l<sup>-1</sup>.

Z podílu zdánlivých průměrných koncentrací  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)} = 0,67$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8} = 1,5$  je větší, než je podíl zdánlivých koncentrací  $Mn^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  [34].

Ionty Fe<sup>2+</sup> jsou v hloubkách pod fázovým rozhraním voda-sediment patrně vázány sulfidy v nerozpustném FeS.



**Obr. 39:** *Hloubkové profily železa u druhého dílčího odběru s tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm, 0,8 mm a 1,2 mm.* 

#### 5.2.5 Hloubkové profily Zn, Cu, Ni, Cd, Al u druhého dílčího odběru

Tyto kovy byly změřeny na Povodí Moravy, s.p. přístrojem ICP-MS ELAN<sup>®</sup> DRC-e. U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm hloubkového profilu zinku (obr. 40) je průměrná koncentrace zinku od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 7 cm 0,1mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 8,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace zinku 0,9 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace zinku od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,3 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm hloubkového profilu mědi (obr. 40) je průměrná koncentrace mědi od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 6,5 cm 0,001 mg.l<sup>-1</sup>. V hloubce 7 cm bylo nalezeno maximum koncentrace mědi 0,013 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace mědi od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,01 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm hloubkového profilu niklu (obr. 40) je průměrná koncentrace niklu od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 9 cm 0,004 mg. $l^{-1}$ .

V hloubce 9,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace niklu 0,076 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace mědi od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,01 mg.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm hloubkového profilu kadmia (obr. 40) je průměrná koncentrace kadmia od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 5 cm 0,03  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

V hloubce 6 cm bylo nalezeno maximum koncentrace kadmia 0,9  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace kadmia od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,2  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm hloubkového profilu hliníku (obr. 40) je průměrná koncentrace hliníku od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 4,5 cm 0,1 mg. $l^{-1}$ .

V hloubce 11 cm bylo nalezeno maximum koncentrace hliníku 0,9 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace hliníku od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,3 mg.l<sup>-1</sup>.

Tyto kovy se v hloubkách pod fázovým rozhraním voda-sediment vyskytují vázané v nerozpustné sulfidy příslušných kovů.





**Obr. 40:** *Hloubkové profily zinku, mědi, niklu, kadmia a hliníku u druhého dílčího odběru pro tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm.* 

#### 5.2.6 Hloubkové profily olova u prvního a druhého dílčího odběru

Obrázek 41A je znázorněním prvního dílčího odběru s tloušťkou difuzní vrstvy 0,8 mm. Od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 7 cm je průměrná koncentrace 0,5  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V hloubce 7 cm bylo nalezeno maximum koncentrace olova 4,8  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V těchto hloubkách je olovo patrně vázáno přítomnými sulfidy v nerozpustný PbS. Průměrná koncentrace olova od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 0,8  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Obrázek 41B znázorňuje druhý dílčí odběr s tloušťkou difuzní vrstvy 0,8 mm. Tento vzorek spolu se vzorky Zn, Cu, Ni, Cd a Al byl změřen na Povodí Moravy, s.p. přístrojem ICP-MS ELAN<sup>®</sup> DRC-e. Od hloubky 3,5 cm nad fázovým rozhraním voda-sediment do hloubky 5 cm je průměrná koncentrace 0,5  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V hloubce 5,5 cm bylo nalezeno maximum koncentrace olova 9,9  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>. V těchto hloubkách je olovo rovněž patrně vázáno přítomnými sulfidy v nerozpustný PbS. Průměrná koncentrace olova od fázového rozhraní voda-sediment do hloubky 11 cm je 2,3  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.



**Obr. 41:** *Hloubkové profily Pb s tloušťkou difuzní vrstvy 0,8 mm. Levý graf znázorňuje první dílčí odběr a pravý graf druhý dílčí odběr.* 

#### 5.2.7 Obsahy kovů v přehradní vodě z odběrů 3. 10. a 13. 11. 2008

První vzorek povrchové přehradní vody byl odebrán téhož dne jako vzorky sedimentů (3. 10. 2008), druhý odběr povrchové vody se uskutečnil zvlášť dne 13. 11. 2008. Oba vzorky vody byly odebírány do pětilitrové plastové nádoby. Pro výpočet koncentrace iontů dle rovnice (25) byly použity tabelované hodnoty difuzních koeficientů pro teplotu 16 °C (Mn 4,52; Fe 4,73; Pb 6,21, Cd 4,72.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>). Údaje o odběrech vody jsou uvedeny v tabulce 5.5.

Tab. 5.5: Údaje o odběrech vody

	Datum odběru		
	3. 10. 2008	13. 11. 2008	
Teplota [°C]	15,6	16,2	
рН	6,91	7,40	
Doba expozice DGT jednotek [hod]	23	120	

Do odebraných pěti litrů přehradní vody byly v laboratoři aplikovány DGT jednotky, popis postupu expozice DGT jednotek je uveden v kapitole 4.3.7. Před vložením DGT jednotek a po jejich vytažení byl odebrán vzorek vody (start, cíl). V eluátech sorpčních gelů a ve vzorcích vody označené jako start a cíl byly změřeny na atomovém absorpčním spektrometru ZEEnit 60 koncentrace Fe, Mn, Pb a Cd. Koncentrace Pb a Cd u změřených hodnot startu a cíle ležely pod mezí detekce metody a nemohly tedy být vyhodnoceny.

Výsledky naměřených koncentrací pro odběr přehradní vody ze dne 13. 11. 2008 jsou uvedeny v tabulce 5.6 a pro odběr ze dne 3. 10. 2008 v tabulce 5.7.

		koncentrace [µg.1 <sup>-1</sup> ]		
Kov	č. vzorkovací jednotky		Start	Cíl
	1	20,96		19,93
Fo	2	14,85	21.30	
ге	3	24,36	21,39	
	4	32,13		
	1	17,17		28,30
Mn	2	13,20	21.10	
	3	14,78	51,10	
	4	15,71		
DL	1	10,43		
	2	8,85	Pod mezí	Pod mezí detekce
ΓU	3	9,91	detekce	
	4	8,36		
Cd	1	0,006		
	2	0,009	Pod mezí	Pod mezí detekce
	3	0,005	detekce	
	4	0,010		

**Tab. 5.6:** Výsledky odběrů přehradní vody ze dne 13. 11. 2008

Mez detekce pro kadmium je 0,01  $\mu$ g.l<sup>-1</sup> a pro olovo 0,5  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

		koncentrace [µg.l <sup>-1</sup> ]		
Kov	č. vzorkovací jednotky		Start	Cíl
	1	28,45		153,40
	2	33,56		
Ea	3	28,95	176,90	
ге	4	26,28		
	5	27,73		
	6	30,35	1	
	1	0,72		
	2	0,84		
Mn	3	0,84	1.40	1,38
19111	4	0,71	1,40	
	5	0,76		
	6	0,77		
	1	9,77		Pod mezí detekce
	2	2,98		
Ph	3	6,24	Pod mezí	
10	4	3,75	detekce	
	5	3,75		
	6	3,23		
Cd	1	0,15		
	2	0,08		
	3	0,13	Pod mezí	Pod mezí
	4	0,18	detekce	detekce
	5	0,24		
	6	0,18		

Tab. 5.7: Výsledky odběrů přehradní vody ze dne 3. 10. 2008

Mez detekce pro kadmium je 0,01  $\mu$ g.l<sup>-1</sup> a pro olovo 0,5  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

#### 5.2.8 Stanovení obsahu kovů v odebraném sedimentu po rozkladu

Oba sedimenty z dílčích odběrů 3. 10. 2008 byly smíchány, směs byla rozdělena na dvě části a z každé části byly odebrány dva vzorky (1a, 1b, 2a a 2b), které byly rozloženy v mikrovlnném mineralizátoru. Postup přípravy vzorků sedimentů pro mikrovlnou mineralizaci je popsán v kapitole 4.3.11. Navážky na jednotlivé rozklady jsou uvedeny v tabulce 5.8.

Tab. 5.8: Navážky sedimentů

	Navážka [g]		
	Datum odběru		
č. vzorku	3. 10. 2008		
1a	0,2493		
1b	0,2505		
2a	0,2497		
2b	0,2512		

V získaných mineralizátech byly na atomovém absorpčním spektrometru ZEEnit 60 změřeny koncentrace Pb a Cd a na atomovém absorpčním spektrometru SpectrAA 30 byly změřeny koncentrace Fe a Mn. Výsledné koncentrace byly přepočteny na g/kg sedimentu pro železo a mangan resp. mg/kg sedimentu pro olovo a kadmium.

Naměřené výsledky pro jednotlivé kovy jsou uvedeny v tab. 5.9 a byly porovnány s poskytnutými výsledky z Povodí Moravy, s.p. Pro srovnání byly použity výsledky Povodí Moravy, s.p. z odběrů provedených 26. 6. a 9. 10. 2008 uváděné v poskytnutých výsledcích jako hráz - lokalita č. 1.

		Výsledky z Povodí Moravy, s.p.		
Kov	Naměřené výsledky		9. 10. 2008	26. 6. 2008
	č. vzorku	g.kg <sup>-1</sup>	g.kg <sup>-1</sup>	g.kg <sup>-1</sup>
	1a	1,49	1.94	1.65
Mn	1b	2,00	1,04	1,03
	2a	1,57	2 35	1.21
	2b	1,59	2,55	1,51
	1a	50,43	57.00	44,40
Fe	1b	52,88	57,00	
	2a	54,42	64 20	45,70
	2b	47,27	04,20	
	č. vzorku	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
	1a	247,49	55 30	51,40
Ph	1b	219,16	55,50	
10	2a	211,25	72 70	45,80
	2b	246,12	72,70	
Cd	1a	1,34	1.24	1,15
	1b	1,23	1,24	
	2a	1,26	1 78	0,86
	2b	1,32	1,/ð	

Tab. 5.9: Obsahy jednotlivých kovů v rozloženém sedimentu

#### 5.2.9 Závěr druhého odběru ze dne 3. 10. 2008

Do obou dílčích odběrů sedimentů ze dne 3. 10. 2008 byly aplikovány DGT jednotky se třemi tloušťkami difuzní vrstvy 0,4 mm; 0,8 mm a 1,2 mm. Hloubkové profily jednotlivých kovů byly získány vynesením vypočítaných zdánlivých koncentrací  $C_b$  (rov. 26) proti hloubce sedimentu. U všech třech tloušťek difuzní vrstvy byly získány hloubkové profily manganu a železa. U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm byly u druhého dílčího odběru získány hloubkové profily zinku, mědi, niklu, kadmia a hliníku. U tloušťky difuzní vrstvy 0,8 mm byly u prvního a druhého dílčího odběru získány hloubkové profily olova.

Průměrná koncentrace Mn u prvního dílčího odběru se pohybuje od 0,01 mg.l<sup>-1</sup> do 0,03 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace Fe se pohybuje od 0,1 mg.l<sup>-1</sup> do 0,3 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace Pb je 0,8  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Průměrná koncentrace Mn u druhého dílčího odběru se pohybuje od 0,07 mg.l<sup>-1</sup> do 0,11 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace Fe se pohybuje od 0,11 mg.l<sup>-1</sup> do 0,19 mg.l<sup>-1</sup>. Průměrná koncentrace Pb je 2,3  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Jak je vidět z obrázků 36 až 39 pro hloubkové profily Fe a Mn u tloušťek difuzní vrstvy 0,4; 0,8 a 1,2 mm ve většině případů dochází v hloubkách od 6 cm k rozpouštění manganu a železa. Hloubkové profily Zn, Cu, Ni, Cd, Al (obr. 40) a olova (obr. 41A a B) mají stejný charakter jako profily Fe a Mn. Z toho lze usuzovat, že tyto kovy jsou zřejmě v těchto hloubkách vázány na sulfidy železa a manganu.

Z podílu průměrných zdánlivých koncentrací pro  $Mn^{2+}$  a  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  je možno usoudit, že je proces výměny iontů mezi tuhou fází a pórovou vodou pomalý a nezabraňuje snižování koncentrace iontů v pórové vodě v blízkosti jednotky DGT, protože podíl tloušťek difuzních gelů  $\Delta g_{1,2}/\Delta g_{0,8}$  je ve většině případu větší, než je podíl zdánlivých koncentrací  $Mn^{2+}$  a  $Fe^{2+} c_{a(1,2)}/c_{a(0,8)}$  [34].

Koncentrace labilních forem kovů v přehradní vodě měřená technikou DGT u odběru ze dne 3. 10. 2008 je pro železo 29,2  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>, mangan 0,8  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>, olovo 4,9  $\mu$ g.l<sup>-1</sup> a kadmium 0,2  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Koncentrace labilních forem kovů v přehradní vodě měřená technikou DGT u odběru ze dne 13. 11. 2008 je pro železo 23,1  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>, mangan 15,2  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>, olovo 9,4  $\mu$ g.l<sup>-1</sup> a kadmium 0,01  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.

Bylo zjištěno, že labilní formy železa v odběru vody dne 3. 10. 2008 tvoří pouze 18 % z celkové koncentrace rozpuštěných forem železa (165  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>) a u odběru z 13. 11. 2008 tvoří 94 % z celkové koncentrace rozpuštěných forem železa (25  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>). Mangan u odběru vody dne 3. 10. 2008 tvoří 56 % z celkové koncentrace rozpuštěných forem manganu (1,4  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>) a u odběru dne 13. 11. 2008 tvoří 44 % z celkové koncentrace rozpuštěných forem manganu (35  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>). Koncentrace olova a kadmia ve vodě ležely pod mezí detekce metody, ale byly změřeny jejich labilní formy po prekoncentraci v DGT jednotkách.

V mineralizátech sedimentů byly stanoveny koncentrace Mn, Fe, Pb a Cd, tyto koncentrace byly porovnány s výsledky poskytnutými Povodím Moravy, s.p. Průměrná koncentrace manganu byla 1,7 g.kg<sup>-1</sup>, průměrná koncentrace železa byla 51,3 g.kg<sup>-1</sup>, průměrná koncentrace olova byla 231,0 mg.kg<sup>-1</sup> a průměrná koncentrace kadmia byla 1,3 mg.kg<sup>-1</sup>. Získané koncentrace jsou ve velmi dobré shodě s daty poskytnutými Povodím Moravy, s.p. (tab. 5.9), průměrná koncentrace olova se liší, což je možno vysvětlit nehomogenním rozložením tohoto prvku v sedimentech - odběry nebyly provedeny na přesně stejných místech.

## 6. ZÁVĚR

Na Brněnské přehradě byly odebrány dne 3. 9. a 3. 10. 2008 dva vzorky sedimentů po dvou dílčích odběrech. Dále byl souběžně s odběrem sedimentů z 3. 9. 2008 odebrán vzorek přehradní vody. Další odběr vody se uskutečnil samostatně dne 13. 11. 2008. Sedimenty byly odebírány pomocí speciálního odběrného zařízení na sedimenty z motorového policejního člunu. Vzorky vody byly odebírány do pětilitrových plastových nádob.

V laboratoři byly do vzorků sedimentů aplikovány DGT jednotky se třemi tloušťkami difuzního gelu 0,4 mm; 0,8 mm a 1,2 mm. Jednotky s tloušťkou difuzního gelu 0,8 mm a 1,2 mm byly v sedimentu orientovány zády k sobě. Jednotka s tloušťkou 0,4 mm byla orientována kolmo na obě tyto jednotky. Do vzorků vody byly aplikovány DGT jednotky pro měření ve vodě. Po expozici DGT jednotek byly v eluátech na atomovém absorpčním spektrometru AAS ZEEnit 60 stanoveny koncentrace železa, manganu, olova a kadmia. Koncentrace studovaných kovů ve vzorku z druhého dílčího odběru ze dne 3. 10. 2008 s tloušťkou difuzní vrstvy 0,8 mm byly stanoveny na Povodí Moravy, s.p. na přístroji ICP-MS ELAN<sup>®</sup> DRC-e. Zbylý sediment byl rozložen v mikrovlnném mineralizátoru Milestone MLS-1200. V mineralizátech byly na přístroji ZEEnit 60 stanoveny koncentrace olova a kadmia a na přístroji SpectrAA 30 byly stanoveny koncentrace železa a manganu.

Technika DGT byla použita ke sledování hloubkových profilů sedimentů a k odhadu kinetiky uvolňovaných kovů z pevné fáze sedimentu do pórové vody sedimentu. Z průběhu hloubkových profilů lze usoudit, že toxické kovy se do vody uvolňují velmi pomalu. Z toho plyne, že kovy jsou vázány na pevnou fázi sedimentu poměrně silně a nedochází tak k jejich snadnému uvolňování do pórové vody sedimentu.

Bylo zjištěno, že naměřené hloubkové profily železa a manganu u všech vzorků sedimentů mají velmi podobný charakter, z čehož vyplývá, že geochemické cykly v sedimentu jsou u železa a manganu propojené. Například železo se ve vodě nad sedimentem v oxických podmínkách vždy vyskytuje ve formě Fe<sup>3+</sup>. Pod fázovým rozhraním voda-sediment se železo i mangan vyskytují ve formě sulfidů jako nerozpustný FeS a nerozpustný MnS. Hloubkové profily olova, kadmia, zinku, niklu, mědi a hliníku přesně kopírují hloubkové profily železa a manganu a z toho lze usoudit, že tyto kovy jsou v sedimentu pevně vázány na sulfidy železa a manganu.

V přehradní vodě byly změřeny obsahy celkových rozpuštěných kovových specií železa a manganu a pomocí techniky DGT byly změřeny obsahy jejich labilních forem. Výsledky ukázaly, že labilní specie představují u železa ze dvou odběrů 18 a 94 % celkového obsahu rozpuštěného železa, u manganu 44 a 56 % celkového obsahu rozpuštěného manganu. Koncentrace olova a kadmia ve vodě ležely pod mezí detekce metody, ale byly změřeny jejich labilní formy po prekoncentraci v DGT jednotkách (viz kapitola 5.2.9).

V mineralizátech sedimentů byly stanoveny koncentrace manganu, železa, olova a kadmia (viz kapitola 5.2.9). Průměrné koncentrace železa a manganu jsou ve velmi dobré shodě s daty poskytnutými Povodím Moravy, s.p. Průměrné koncentrace olova a v jednom případě kadmia se liší, což je možno vysvětlit nehomogenním rozložením těchto prvků v sedimentech - odběry nebyly provedeny na přesně stejných místech.

Naměřená data v této diplomové práci ukazují, že sedimenty a voda odebrané na vybraných místech Brněnské přehrady nejsou významně kontaminovány toxickými kovy.

Na závěr lze konstatovat, že spolu s analýzou vody je DGT technika velmi účinným nástrojem pro studium procesů probíhajících v sedimentech, protože umožňuje měřit hloubkové profily kovů, toky kovů z pevné fáze do pórové vody a tak odhadovat kinetiku uvolňování kovů ze sedimentů. Data jsou velmi dobře využitelná při studiu biogeochemických cyklů v akvatickém prostředí.

## 7. SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

- RATE, A. W., ROBERTSON, A. E., BORG, A. T.: Distribution of Heavy Metals in Near-Shore Sediments of the Swan River Estuary, Western Australia. *Water, Air and Soil Pollution*. 2000, vol. 124, pp. 155-168. ISSN: 0049-6979.
- [2] FAJTL, J., TICHÝ, R., LEDVINA, R.: Sladkovodní kontaminované sedimenty jako chemicky časované bomby, 2001. *Chemické Listy* roč. 95, s. 621-629. ISSN: 1213-7103.
- [3] CELO, V., BABI, D., BARAJ, B., CULLAJ, A.: An assessment of heavy metal pollution in the the sediments along the Albanian coast. *Water, Air and Soil Pollution*. 1999, vol. 111, pp. 235-250. ISSN: 0049-6979.
- [4] SPOSITO, G.: *The Chemistry of Soils*. 2<sup>nd</sup> ed., Oxford Univesity Press, 2008. 342 p. ISBN: 978-0-19-531369-7.
- Jr, CONKLIN, A. R.: Introduction to Soil Chemistry: Analysis and Instrumentation. 1<sup>st</sup> ed. John Wiley& Sons, Inc., 2005. 241 p. ISBN: 978-0-471-46056-5.
- [6] WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K. G.: *Clay Surfaces, Volume 1: Fundamentals and Applications.* 1<sup>st</sup> ed. Elsevier Ltd., 2004. 566 p. ISBN: 0-12-088439-9.
- BARTON, L. L., HAMILTON, W. A.: Sulfate-reducing Bacteria: Environmental and Engineered Systems. 1<sup>st</sup> ed. Cambridge University Press, 2007. 562 p. ISBN: 978-0-521-85485-6.
- [8] PRASAD, M. N. V.: Trace Elements as Contaminants and Nutrients: Consequences in Ecosystems and Human Health. 1<sup>st</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., 2008. 778 p. ISBN: 978-0-470-18095-2.
- [9] DiTORO, D. M.: Sediment Flux Modeling. 1<sup>st</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., 2000. 448 p. ISBN: 0-471-13535-6.
- BRYAN, N. D., ROBINSON, V. J., LIVENS, F. R., HESKETH, N., JONES, M. N., LEAD, J. R.: Metal-humic interactions: A random structural modelling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997, vol. 61, pp. 805 820. ISSN: 0016-7037.
- [11] TIPPING, E.: *Cation Binding by Humic Substances*. 1<sup>st</sup> ed. Cambridge University Press, 2004. 446 p. ISBN 0-521-62146-1.
- [12] SMETKOVÁ, V.: Vývoj metod pro stanovení forem ekotoxikologicky významných prvků v přírodních systémech. Brno, 2004. 150 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
- [13] ALFARO-DE LA TORRE, M. C., BEAULIEU, P. Y., TESSIER, A.: In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Analytica Chimica Acta*. 2000, vol. 418, no. 1, pp. 53-68. ISSN: 0003-2670.
- [14] DIVIŠ, P., DOČEKALOVÁ, H., ŘEZÁČOVÁ, V. Gelové techniky pro měření *in situ* ve vodách, v půdách a v sedimentech. *Chemické listy*. 2005, roč. 99, č. 9, s. 640-646. ISSN: 0009 -2770.
- [15] DGT Research Ltd, Lancaster, UK. DGT for measurements in waters, soils and sediments [online]. [cit. 2009-02-22]. Dostupný z: <a href="http://dgtresearch.com/">http://dgtresearch.com/</a> [Download Technical PDF document].
- [16] KEALEY, D., HAINES, P. J.: Analytical Chemistry Instant Notes. 1<sup>st</sup> ed. BIOS Scientific Publishers Limited, 2002. 353 p. ISBN: 1-85996-189-4.
- [17] Bio-Rad Laboratories. Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin: Instruction Manual [online]. [cit. 2009-02-22]. Dostupný z: <a href="http://www.biorad.com/webmaster/pdfs/9184\_Chelex.PDF">http://www.biorad.com/webmaster/pdfs/9184\_Chelex.PDF</a>. [Download Technical PDF document].
- [18] TRÁVNÍČKOVÁ, J.: *Nové sorpční gely pro použití v technice difuzních gradient v tenkých filmech*. Brno, 2008, 62 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí

diplomové práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

- [19] NĚMEC, T.: Formy vybraných kovů ve vodných systémech. Brno 2008, 55 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
- [20] GASKOVA, O. L., BUKATY, M. B.: Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation. *Physics and chemismy of the Earth.* 2008, vol. 33, pp. 1050-1055. ISSN: 1474-7065.
- [21] WELZ, B., SPERLING, M.: Atomic Absorption Spectrometry. 3<sup>rd</sup> Completely Revised Edition, Wiley - VCH, 1999. 965 p. ISBN: 3527285717.
- [22] BROEKAERET, JOSÉ A. C.: Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. 1<sup>st</sup> ed. Wiley - VCH, 2002. 375 p. ISBN: 3-527-30146-1.
- [23] BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LEGALY, G.: Handbook of Clay Science, Volume 1: Developments in Clay Science. 1<sup>st</sup> ed. Elsevier Science, 2006. 1246 p. ISBN: 978-0080441832.
- [24] ESSINGTON, M. E.: *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. 1<sup>st</sup> ed. CRC Press, 2003. 553 p. ISBN: 0-8493-1258-2.
- [25] JOHN, D. A., LEVENTHAL, J. S.: Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models. [cit. 2009-01-26]. Dostupné z: <a href="https://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/NAVIGATE.pdf">https://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/NAVIGATE.pdf</a>>.
- [26] SKYBOVÁ, M.: Humínové kyseliny prínos pre environmentálny výskum. Acta Montanistica Slovaca. 2006, roč. 11, číslo 2, s. 362-366. ISSN 1335-1788.
- [27] URE, A. M., DAVIDSON, C. M.: *Chemical Speciation in the Environment*. 2<sup>nd</sup> ed. Blackwell Science Ltd., 2002. 452 p. ISBN-10: 0-632-05848-X.
- [28] BENEDETTI, M. F., MILNE C. J., KINNIBURGH, D. G., VAN RIEMSDIJK, W. H., KOOPAL, L. K.: Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environmental Science & Technology*. 1995, vol. 29. pp. 446-457. ISSN: 0013-936X.
- [29] KINNIBURGH, D. G., PINHEIRO, J. P., KOOPAL, L. K., van RIEMSDIJK, W. H. B., MARC, F., MILNE, CH. J., FILIUS, J.: Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model. *Environmental Science & Technology*. 1996, vol. 30. pp. 1687-1698. ISSN: 0013-936X.
- [30] TIPPING, E.: Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. *Aquatic Geochemistry*. 1998, vol. 4, pp. 3-47. ISSN: 1573-1421.
- [31] HONSA, I.: Bulletin Národní referenční laboratoře. Brno 2005, roč. IX, č. 3/2005. 55 s. ISSN: 1801-9196.
- [32] ADRIANO, D. C.: Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2<sup>nd</sup> ed. Springer-Verlag, 2001. 867 p. ISBN: 0-387-98678-2
- [33] THOMAS, R.: *Practical Guide to ICP-MS*. 1<sup>st</sup> ed. Marcel Dekker, 2004. 336 p. ISBN: 0-8247-5319-4.
- [34] DIVIŠ, P., DOČEKALOVÁ, H., SMETKOVÁ, V.: Hloubkové profily labilních kovových species v sedimentech a jejich *in situ* měření technikou difuzního gradientu v tenkém filmu. *Chemické Listy.* 2003, roč. 97. s. 1184-1189. ISSN: 1213-7103.
- [35] DAVISON, W., ZHANG, H.: In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. Nature. 1994, vol. 367. pp. 546-548. ISSN: 0028-0836.
- [36] TESSIER, A.: Sequential Extraction Produce for the Spaciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*. 1979, vol. 51, no. 7. pp. 844-851. ISSN: 0003-2700.
- [37] DIVIŠ, P.: Gelové techniky pro stanovení biodostupných forem kovů. Brno 2003, 72 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.