

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2022

Bc. Jan Chalabala



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**STUDIUM ZNEČIŠTĚNÍ SILNIČNÍHO PRACHU S VYUŽITÍM ICP
HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE**

STUDY OF ROAD DUST POLLUTION USING ICP MASS SPECTROMETRY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Chalabala

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Michaela Vašinová Galiová, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1530/2020 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Student: **Bc. Jan Chalabala**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Michaela Vašinová
Galiová, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium znečištění silničního prachu s využitím ICP hmotnostní spektrometrie

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma kontaminace půdy a využití analytických technik pro stanovení kontaminantů.
2. Zpracování vzorků a získání jednotlivých velikostních frakcí a jejich rozklad.
3. Příprava metodiky pro analýzu půdních vzorků SN–ICP–MS.
4. Analýza pomocí ICP–MS a zhodnocení výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.
Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jan Chalabala
student

doc. Mgr. Michaela Vašinová
Galiová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Silniční prach je v dnešní době často studovaná matrice vzhledem k akumulaci antropogenní kontaminace s akcentem na silniční dopravu. Práce je zaměřena na studium silničního prachu z aglomerace mongolského hlavního města Ulánbátaru. Celkem 113 vzorků bylo rozděleno do devíti sad mapujících hlavní silniční komunikace. U vzorků byla provedena frakcionace proséváním na tři velikostní frakce a dále rozklad lučavkou královskou. Vzorky střední frakce 45–63 μm byly analyzovány pomocí ICP–MS hmotnostní spektrometrie.

Pro hodnocení kontaminace byly analyzované prvky rozděleny do dvou skupin: kontaminanty (Cr, Cu, Zn, Pb a As) a prvky vzácných zemin (REE). Vůči stanovené hodnotě geologického pozadí byly hodnoceny obsahy v jednotlivých sadách vzorků i prostorová distribuce obsahů prvků ve všech vzorcích. Pro první skupinu prvků (kontaminanty) bylo usouzeno na antropogenní kontaminaci zejména v centru Ulánbátaru. Jako pravděpodobné zdroje byly určeny silniční doprava pro Cu, Zn a Pb a spalování uhlí pro Pb a As. U REE nebylo antropogenní obohacení prokázáno.

KLÍČOVÁ SLOVA

Silniční prach, těžké kovy, arsen, REE, prvková analýza, ICP-MS, hodnocení kontaminace.

ABSTACT

Nowadays, there are many studies focused on road dust as a matrix of interest because of its ability to accumulate contamination with contribution from road traffic. This master thesis is turned into study of road dust pollution from agglomeration of Ulaanbaatar, capital city of Mongolia. There are 113 samples divided on nine sets corresponding to major roads in Ulaanbaatar. Samples have been sieved on three size fractions and then decomposed by *aqua regia*. Middle size fraction 45–63 μm has been analyzed using ICP-MS mass spectrometry.

For purposes of contamination assessment, analyzed elements have been divided into two groups: contaminants (Cr, Cu, Zn, Pb and As) and rare earth elements (REE). Measured contents for elements have been compared with values of geochemical background. Firstly for each set of samples and secondly for each sampling point. For first group of elements (contaminants), anthropogenic contamination has been found, especially in the centre of Ulaanbaatar. As a probable source of this contamination, road traffic for Cu, Zn and Pb and coal combustion for Pb and As, have been identified. For REE group hasn't been found any anthropogenic enrichment.

KEYWORDS

Road dust, heavy metals, arsenic, REE, elemental analysis, ICP-MS, contamination assessment.

CHALABALA, Jan. *Studium znečištění silničního prachu s využitím ICP hmotnostní spektrometrie*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131355>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Michaela Vašinová Galiová.

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.

.....

Bc. Jan Chalabala

Poděkování

Na tomto místě chci poděkovat vedoucí práce doc. Mgr. Michaela Vašinové Galiové, PhD. za téma a odborné vedení práce. Ing. Václavu Pecinovi a Ing. Davidu Juříčkovi děkuji za odebrání vzorků pro tuto práci a odborné konzultace. Dále chci poděkovat Mgr. Petru Chrástovi a Bc. Tadeáši Uhrovi za pomoc při práci v laboratoři, V neposlední řadě také velmi děkuji Mgr. Ing. Lubomíru Prokešovi, PhD. za statistické zpracování výsledků.

Zvláštní poděkování náleží mému dědečkovi RNDr. Milanu Odehnalovi, CSc., který mě do života vybavil mnoha vědomostmi nejen z chemických oborů.

Obsah

Obsah.....	6
1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1 Analyzované prvky	10
2.1.1 Olovo.....	10
2.1.2 Arsen	11
2.1.3 Skandium, Yttrium, Lanthan a Lanthanoidy	12
2.1.4 Chrom, Molybden	14
2.1.5 Mangan.....	15
2.1.6 Nikl.....	16
2.1.7 Měď.....	17
2.1.8 Zinek, Kadmium.....	18
2.2 Získání a příprava vzorků pro prvkovou/roztokovou analýzu	21
2.2.1 Vzorkování	21
2.2.2 Příprava vzorků.....	22
2.3 Přehled instrumentálních metod prvkové analýzy	24
2.3.1 Atomová absorpční spektrometrie	24
2.3.2 Rentgen–fluorescenční spektroskopie	25
2.3.3 Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
3.1 Použité laboratorní vybavení, chemikálie a přístroje	27
3.1.1 Použité laboratorní pomůcky	27
3.1.2 Použité chemikálie a standardy	27
3.1.3 Použité přístrojové vybavení.....	28
3.2 Vzorky.....	29
3.3 Příprava vzorků pro analýzu ICP–MS.....	31
3.3.1 Prosévání.....	31
3.3.2 Rozklady	32
3.4 Analýza pomocí ICP–MS.....	33
3.4.1 Příprava kalibrační řady a ředění vzorků	33
3.4.2 Nastavení ICP–MS spektrometru a analýza vzorků.....	35
3.5 Statistické zpracování výsledků	37
4 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	38

4.1	Frakcionace	38
4.2	Vyhodnocení kalibrace CRM.....	39
4.3	Obsahy prvků ve vzorcích a jejich interpretace	40
4.3.1	Vyhodnocení cest pro kontaminanty	41
4.3.2	Hodnocení prostorové distribuce pro kontaminanty	48
4.3.3	Vyhodnocení obsahů REE	52
4.3.4	Vyhodnocení prostorové distribuce pro REE.....	54
5	ZÁVĚR	57
6	POUŽITÉ ZDROJE	58
6	SEZNAM ZKRATEK.....	67
7	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
8	SEZNAM TABULEK.....	69
9	SEZNAM PŘÍLOH	70
	Příloha 1: výsledky frakcionace	71
	Příloha 2: obsahy kontaminantů.....	74
	Příloha 3: obsahy REE	76

1 ÚVOD

Člověk má schopnost využívat přírodní zdroje a přetvářet krajinu. Právě tyto dispozice umožnily lidskému druhu vznik civilizace a technický pokrok, který výrazně akceleroval kolem poloviny 19. století s příchodem průmyslové revoluce.

V tomto období byl učiněn velký pokrok i ve vědě, kdy nové objevy a vynálezy výrazně zvýšily životní úroveň i délku života. Díky potřebám průmyslu bylo značně zintenzivněno využívání přírodních zdrojů jako např. uhlí nebo kovových rud. Technický pokrok však s sebou přinesl i celou řadu negativních jevů, které byly často odhaleny až mnohem později. Průmyslová činnost a agrochemikálie mohou negativně ovlivňovat zdraví člověka i životní prostředí. Tak byly postupně objevovány toxické účinky látek označovaných jako perzistentní organické polutanty (POP). Z anorganických kontaminantů lze vyjmenovat používání pesticidů/herbicidů obsahujících těžké kovy, barevných pigmentů nebo látek pro povrchovou úpravu materiálů.

Lidské vědění tedy na jedné straně posunulo úroveň civilizace, ale na straně druhé přineslo kontaminaci do životního prostředí. Je to zároveň opět věda, která umožňuje nalézat způsoby, jak kontaminaci zaznamenat, určit její úroveň a nebezpečí pro člověka i další složky životního prostředí a také, jak tyto ekologické zátěže sanovat. V neposlední řadě pak věda studuje migraci polutantů v životním prostředí a pomáhá identifikovat jejich možné zdroje.

Tato práce se zabývá studiem kontaminace silničního prachu z hlavního města Mongolska, Ulánbátaru, prvkovou analýzou pomocí ICP–MS hmotnostní spektrometrie. Silniční prach lze chápat jako specifickou formu půdního prachu, který může být nalezen na okraji asfaltových či jinak zpevněných silničních komunikací. Prach samotný je potom definován coby hmota, jež je tvořena tuhými částicemi do velikosti 500 μm [1, 2]. Výskyt kovů lze v zásadě rozdělit na antropogenní a geologický původ. Geologickým původem je myšlen výskyt prvku v zemské kůře, jež je určen geologickým složením dané lokality bez přispění lidské činnosti. V případě matrice studované v této práci si jej lze představit jako minerální složku půdy/půdního prachu. Antropogenním původem je pak myšlen výskyt daného prvku zapříčiněný lidskou činností s využitím přírodních zdrojů.

V práci je provedena analýza 113 odebraných vzorků silničního prachu, které byly dle míst odběru rozděleny do devíti sad, které mapují hlavní silniční komunikace v Ulánbátaru. Na základě výsledků je provedeno hodnocení kontaminace. Počátečním dílčím cílem v rámci

interpretace výsledků může být samotné konstatování, zda je vůbec možné hovořit o kontaminaci některým z analyzovaných prvků. Zde je na místě se zamyslet, jakým způsobem je případná kontaminace charakterizovaná, jaká je metodika jejího určení. Další z cílů je potom ne/potvrzení předpokladu, zda se míra kontaminace mění od centra Ulánbátaru dále, jestli se v rámci odebraných vzorků dají nalézt určité trendy. Zde můžeme vzít v úvahu předpoklad nejvyšší míry akumulace možných kontaminantů právě v centru, kde uvažujeme také nejvyšší intenzitu zdrojů kontaminace. Na předešlý bod navazuje diskuse k určení možného konkrétního zdroje kontaminace vzhledem ke studované lokalitě a antropogenní činnosti v ní.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Analyzované prvky

Následující část pojednává o prvcích, které jsou studovány v této práci. Pro představu o jejich základních vlastnostech, výskytu v přírodě, oblastech použití a možných zdrojích kontaminace půdy, je udělána rešerše z literatury. Jsou zde zmíněny i případné toxické a biogenní vlastnosti.

2.1.1 Olovo

Olovo je prvek s protonovým číslem 82, nachází se v 14. skupině periodické tabulky a elektronová konfigurace valenční vrstvy je $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$. Patří k nejstarším známým kovům. Používalo se už od starověku ke glazování keramiky nebo při rozvodech vody. Jeho rozšíření v zemské kůře činí 13 mg/kg. Ze čtyř izotopů olova (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb a ^{204}Pb) pouze poslední nevzniká radioaktivním rozpadem. Množství olova v zemské kůře proto stále narůstá [3, 4].

V přírodě se nachází ve formě PbS (galenit), jinými jsou minerály anglesit PbSO_4 , cerusit PbCO_3 , pyromorfit $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ a mimetesit $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$. Je známo ještě dalších 25 minerálů, které však nejsou ekonomicky důležité. Všechny se vyskytují v oxidačním stavu $\text{Pb}^{\text{II}+}$. V současné době slouží hlavně při výrobě akumulátorů, vojenské munice, dále jako pigmenty, součást výrobků odolávajících působení rentgenového a gama záření, speciálních slitin (pájky) i některých pesticidů. V minulosti bylo také významné využití v antidetonačních přísadách do spalovacích motorů ve formě PbEt_4 , případně PbMe_4 [3, 5–6].

Tyto přísady se udávají jako hlavní zdroj olova pro kontaminaci ovzduší, která může následně přejít i do půdy, přibližně do roku 2000. Od té doby se jako hlavní zdroje udávají spalování uhlí a neželezné slitiny [7].

Nejen pro olovo, ale pro všechny dále popisované prvky platí, že oblasti jejich využívání determinují antropogenní zdroje daných prvků. Obecně lze konstatovat, že kontaminace sledovaným prvkem může být nalezena v celém koloběhu prvku v přírodě. Kromě přirozeného výskytu v zemské kůře lze kontaminaci zaznamenat od těžby přes rafinaci/metalurgické zpracování až po konkrétní využití v nejrůznější formě. Konečnou lokalitou zvýšeného výskytu pak může být místo skládkování či průmyslové recyklace.

Olovo patří mezi toxické těžké kovy díky tomu, že s oxoskupinami v enzymech tvoří komplexy a tím zasahuje prakticky všechny stupně syntézy hemu a metabolismu porfyrinů. Ionty Pb^{2+} působí kompetitivně vůči Ca^{2+} a Fe^{2+} . Inhibuje též acetylcholinesterázu, kyselou fosfatázu, ATP-ázu, karbonátdehydratázu a další enzymy, a také syntézu proteinů pravděpodobně modifikací t-RNA. Typickými příznaky otravy olovem jsou zažívací obtíže, porucha krvevotvorby, bolesti hlavy, křeče, onemocnění ledvin, poškození mozku a nervového systému. Léčba spočívá v maskování Pb silným chelatačním činidlem [3, 8–9].

2.1.2 Arsen

Arsen je polokovový prvek, tzv. metaloid, s protonovým číslem 33, který je tímto umístěn do 15. skupiny periodické tabulky a jeho elektronová konfigurace je $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$. Má jediný stabilní izotop se zastoupením tohoto nuklidu v přírodě 100%. V elementární formě byl izolován ve středověku, ale vlastnosti sulfidu arsenitého a odvozených sloučenin byly známy lékařům i profesionálním travičům již od 5. století př. Kr. Co se týká zastoupení v horninách zemské kůry, řadí se As na 51. místo, dle [3] je jeho průměrný obsah v zemské kůře 1,8 mg/kg, zdroj [10] udává 3,4 mg/kg. Minerály arsenu jsou rozšířeny po celém světě a v malém množství byl nalezen také ve volném stavu. K běžným minerálům patří sulfidy realgar As_4S_4 a auripigment As_2S_3 a oxid arsenolit As_2O_3 . Další skupinu tvoří arsenidy Fe, Co, Ni a podvojně a směsné sulfidy těchto kovů, např. loellingit $FeAs_2$, safflorit $CoAs$, smaltin $CoAs_2$, nikelin $NiAs$, rammelsbergit $NiAs_2$, arsenopyrit $FeAsS$, kobaltin $CoAsS$, enargit Cu_3AsS_4 , gersdorfit $NiAsS$ a směsný glaukodot $[(Co,Fe)AsS]$. Existují i jeho organické sloučeniny [3–5].

Kovový arsen se v průmyslu získává tavením $FeAs_2$ nebo $FeAsS$ a používá se hlavně ve slitinách s Pb a v menším rozsahu s Cu. Příklad malého množství arsenu zlepšuje vlastnosti slitiny Pb/Sb používané v akumulátorech. Další oblasti použití jsou insekticidy/herbicidy v rostlinné i živočišné výrobě, barviva, hutní, textilní a sklářský průmysl. Arsen byl hojně používán v přípravcích na ochranu dřeva. Díky svým polovodičovým vlastnostem je v elektronice součástí tranzistorů, procesorů, LED a jiných diod či laserů. S tím souvisí i jeho antropogenní zdroje: spalování fosilních paliv a výše zmíněná průmyslová odvětví. Značné množství arsenu je obsaženo v odkalovacích nádržích. Přírodním zdrojem je vulkanická činnost, půdní eroze a podobné procesy [3, 6, 11].

Ve vodě a půdě se vyskytuje ve formě arsenitanů, arseničnanů, dále monomethylarseničnanů a dimethylarseničnanů, které jsou produkty metabolismu organismů. Trojmocný arsen se snadno oxiduje na pětímocný. V kyselém prostředí probíhá oxidace téměř okamžitě, $\text{As}^{\text{III}+}$ dále podléhá fotooxidaci a po čase i samovolné oxidaci. Jedním ze způsobů, jak může být trojmocná forma zachována je chelatace. V prostředí půdy tuto funkci mají huminové látky [12].

Elementární arsen je jedna z mála jeho netoxických forem. Obecně platí, že toxicita klesá v pořadí $\text{As}^{3+} > \text{As}^{5+} > \text{organické sloučeniny}$, což souvisí s faktem, že řada organických sloučenin As není v organismu metabolizována. Mechanismus působení $\text{As}^{\text{III}+}$ spočívá v interakci s SH skupinami reziduí methioninu a cysteinu v proteinech, takto inhibuje více než 200 enzymů včetně mitochondriálních, čímž může inaktivovat dýchací řetězec a oxidativní fosforylaci. Pětímocný arsen má zase schopnost nahradit fosforečnany, jež se účastní mnoha biochemických procesů. Otrava arsenem způsobuje onemocnění kůže, alergii, cévní choroby. As je rakovinotvorný a mutagenní [8–10].

Jak už bylo zmíněno, toxické vlastnosti sloučenin arsenu jsou známy již od starověku. I když ale zatím nebyla objasněna biogenní stopová funkce tohoto prvku na biochemické bázi, existuje předpoklad, že As má svou úlohu v metabolismu fosfolipidů, methylových skupin, slouží jako aktivátor řady enzymů a podílí se na regulaci exprese genomu [13–15].

2.1.3 Skandium, Yttrium, Lanthan a Lanthanoidy

Skandium, Yttrium, Lanthan

Skandium, yttrium a lanthan jsou prvky s protonovými čísly 21, 39 a 57 náležející do III. skupiny periodické soustavy. Elektronová konfigurace valenční vrstvy je d^1s^2 , z čehož vyplývá hlavní oxidační stav je III^+ . V zemské kůře jsou obsaženy v koncentraci: Sc 25, Y 31 a La 35 mg/kg [3, 4]. Všechny tyto prvky jsou ve většině nerostů zastoupeny ve sloučeninách s kyslíkem, jako jsou kromě oxidů fosforečnany, křemičitany a v menší míře uhličitany. Jediným přírodním minerál skandia je thorveitit $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dále se získává ve formě Sc_2O_3 při zpracování uranových rud. Yttrium je vedle těžších lanthanoidů obsaženo v minerálech jako je xenotim $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ a gadolinit a $\text{M}_2^{\text{III}}\text{M}_3^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Be}$). Lanthan naopak doprovází v minerálech monazitu $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ a bastnaesitu $\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}$ lehčí lanthanoidy [3, 5].

Praktické využití Sc, Y a La není příliš významné. Sloučeniny skandia se používají k výrobě speciálních skel a žáruvzdorných materiálů. Další jejich aplikace jsou např. výbojky či jako mořidlo na některá osiva. Yttrium nachází využití v elektronice jako základ luminoforů nebo jako mikrovlnné filtry v radarech. Vzhledem k faktu, že yttrium má malý neutronový průřez, by mohlo nalézt uplatnění jako zpomalovač neutronů v jaderných reaktorech. Lanthan se v kovové formě používá do smíšeného kovu Mischmetal či do slitin s molybdenem. Větší význam má oxid Sc_2O_3 používaný do optických skel, kterým dodává vysoký index lomu. Další oblast využití je coby katalyzátor krakovacích reakcí [11].

Díky faktu, že výskyt Sc, Y, a La je v zemské kůře z velké části rovnoměrný, a také díky tomu, že jejich antropogenní užití není významné, je možné koncentrace těchto prvků použít při vyčíslení hodnoty geologického pozadí, geologického blanku.

Lanthanoidy

Jako lanthanoidy se označuje 14 prvků, které se v periodické tabulce nacházejí za lanthanem. Jedná se o Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu s protonovými čísly dle uvedeného pořadí 58–71. Tato skupinu se nazývá prvky vzácných zemin (zahrnuje i La, Sc, Y) a používá se zkratka REE (*rare earth elements*) nebo REM (*rare earth metals*) Lanthanoidy, s výjimkou nestabilního ^{147}Pm , nejsou nijak vzácné. Nejhojněji se vyskytuje cer v množství 66 mg/kg, dále Nd se 40 mg/kg a ostatní s výskytem pod 10 mg/kg [3].

Hlavní část světové produkce se používá bez separace lanthanoidů. Nejdůležitější využití spočívá ve výrobě nízkolegovaných ocelí, kde přídavek REE ve formě mischmetallu nebo silicidů, výrazně zlepšuje mechanické vlastnosti jako pevnost a tvarovatelnost. Značné množství mischmetallu se také používá ve slitinách s hořčíkem nebo s kobaltem, k výrobě permanentních magnetů. Směsi oxidů Ln slouží jako katalyzátory krakovacích reakcí či jako fosforeskující látky, značné je současné době také užití do obrazovek [11]. Co se týká toxicity, tak všechny prvky kapitoly, tedy Sc, Y, La a Ln, jsou toxikologicky nevýznamné [10, 16].

2.1.4 Chrom, Molybden

Chrom

Chrom je těžký kov s protonovým číslem 24, je směsí 4 stabilních izotopů, nejvyšší podíl zaujímá s 83,8 % izotop ^{52}Cr . Elektronová konfigurace je $[\text{Ar}]3d^54s^1$ a jeho zastoupení v zemské kůře činí 122 mg/kg [3], [4]. Významnou rudou je chromit FeCr_2O_4 , méně významným zdrojem kromit PbCrO_4 a chromový oks Cr_2O_3 . Obecně je možné konstatovat, že chrom ve svém výskytu v přírodě do značné míry doprovází železo. Co se týká oxidačních stavů, tak může zaujímat od II^- (v komplexech) až po VI^+ , z kterých jsou nejvýznamnější II^+ , III^+ a VI^+ . Sloučeniny s oxidačním číslem II^+ jsou silná redukční činidla a sloučeniny s oxidačním číslem VI^+ silná oxidační, z čehož vyplývá, že nejstálější formou je $\text{Cr}^{\text{III}+}$. V elementární formě se jedná o nejtvrďší kov, který na Mohsově stupnici tvrdosti zaujímá hodnotu 8,5 [3, 5].

Stálost Cr, nízká reaktivita a špatná rozpustnost v kyselinách předurčuje jeho využití v elementární formě do železných i neželezných slitin (např. nerez, mosaz), pro povrchovou úpravu materiálů nebo dekorativní účely. Oxid chromitý má použití jako zelený pigment, součást katalyzátorů řady chemických výrob (*např. syntéza metanolu*) nebo žáruvzdorný materiál ve slévárenství. Další použití $\text{Cr}^{\text{III}+}$ je v textilním a kožedělném průmyslu nebo v ochraně dřeva. Chrom v oxidačním stavu VI^+ má uplatnění ve výrobě stavebních hmot [17, 18]. Některé chromany a dichromany slouží jako oxidační činidla v organické syntéze, dále se používají i v analytické chemii nebo coby modelová látka v ekotoxikologii [6, 11]. Kontaminace půd chromem může pocházet ze strusek, popílků nebo ve formě $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ z kožedělného průmyslu [19].

Co se týká toxických účinků tohoto prvku, tyto se zásadně mění s oxidačním číslem. $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ je považovaný za velmi jedovatou specii s karcinogenními a mutagenními účinky, zatímco stav $\text{Cr}^{\text{III}+}$ je uvažován jako téměř neškodný, přičemž trojmocná forma je také stopový biogenní prvek. V organismu má funkci v metabolismu základních živin: sacharidů, lipidů a proteinů [8, 9, 20].

$\text{Cr}^{\text{VI}+}$ způsobuje oxidační poškození DNA, nicméně přesný mechanismus toxického působení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ není znám. Předpokládá se, že příčinou genotoxicity je intracelulárně vznikající přechodná forma ($\text{Cr}^{\text{V}+}$), která vzniká při redukci $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ na $\text{Cr}^{\text{III}+}$. Toxické působení Cr na živé

organismy se může projevovat změnami na kůži, mukózních membránách, respiračním traktu, gastrointestinálním traktu, ledvinách, játrech, reprodukčním a hematopoetickém systému. Šestimocný chrom dráždí kůži i sliznice a i krátkodobá expozice vyššími dávkami může vyústit v kontaktní podráždění vznikem tzv. chromových vředů. Při opakovaném kontaktu se sloučeninami $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ může vznikat alergická dermatitida [20, 21].

Molybden

Molybden je těžký a velmi tvrdý kov s protonovým číslem 42 náležící do stejné skupiny jako chrom. Elektronová konfigurace je proto $[\text{Kr}]4\text{d}^55\text{s}^1$ a je známo 7 jeho přírodních stabilních izotopů. Výskyt Mo v zemské kůře je poměrně vzácný, 1,2 mg/kg, což je srovnatelné s Ho či Tb [3–5]. Nejvýznamnější rudou je molybdenit MoS_2 , další minerály jsou např. wulfenit PbMoO_4 nebo powellit CaMoO_4 . Tento prvek nachází využití zejména v metalurgii do speciálních ocelí s magnetickými, rychlořeznými či kyselinovzdornými vlastnostmi. Tyto se používají především ve vojenském průmyslu. Elementární Mo nachází uplatnění jako katalyzátor v petrochemických procesech nebo pro zhotovení žhavicích vláken a elektrod [3, 11].

Tento kov byl zahrnut do práce i proto, že v mongolské lokalitě Erdenet se nachází jeden z největších dolů na měď a molybden na světě a v hlušině se vyskytuje v podobě zbytkových minerálů po těžbě [22]. Hlušina je také hlavním zdrojem kontaminace půd, jak uvádí [23]

Molybden vystupuje coby esenciální stopový prvek pro celou řadu organismů. Má uplatnění při biologické fixaci dusíku, v podobě clusterů FeMo je součástí nitrogenázy a je kofaktor mnoha dalších enzymů. Naproti tomu je možné konstatovat, že Mo nemá žádné významné toxické účinky [24, 25].

2.1.5 Mangan

Tento přechodný kovový prvek má protonové číslo 25 a tak je umístěn v 7. skupině periodické soustavy. Má jediný stabilní izotop a nabývá oxidačních stavů II, III, IV a VII. Mangan je po železe a titanu třetí nejrozšířenější těžký kov s obsahem v zemské kůře 0,106 % [3, 4]. V přírodě se nachází ve více než 300 minerálech, ale z toho pouze asi dvacet nachází průmyslové využití. Primární výskyt je v podobě křemičitanů, důležitější jsou sekundární

uloženiny oxidů a uhličitánů, které vznikají zvětráváním primárních ložisek. Zde mají největší význam pyroluzit MnO_2 , hausmannit Mn_3O_4 a rhodochrozit MnCO_3 [3, 5, 26].

95 % Mn nachází upotřebení především v ocelářství. Vytěžené manganové rudy se zpracovávají na ferromangan, slitinu s obsahem Mn kolem 80 %, slitiny s nižším obsahem se nazývají silikomangan, což se odvíjí od vytěžené rudy. Je součástí všech ocelí, kdy jako přísada slouží především k odstranění kyslíku a síry. Dále zvyšuje tvrdost ocelí. V menší míře slouží k výrobě neželezných slitin, kde s Cu a Al působí jako deoxygenační přísada [3, 11]. Sloučeniny Mn se však uplatňují i mimo metalurgii. Velký význam má KMnO_4 , který je silným oxidačním činidlem, a proto je využíván např. k dezinfekci vody, odstranění $\text{Mn}^{\text{II}+}$ z vody [27] či v analytické chemii (manganometrie) [28]. Další oblasti aplikací sloučenin Mn jsou: pigmenty, katalyzátory, přísady v pyrotechnice či aditiva do hnojiv [11].

Půda s vysokým obsahem manganu může představovat environmentální i zdravotní riziko vzhledem ke kontaminaci vod např. ve studních [29]. Jednou z možností, jak půdu kontaminovanou manganem sanovat je výsadba rostlin, jenž mají schopnost Mn vstřebat [30].

V nadbytečných množstvích působí mangan toxicky, a to zejména jeho trojmocná forma. Při dlouhodobé expozici, jako může být vdechování prachu nebo pití vody s vysokým obsahem Mn, může dojít k chronické otravě tzv. manganismu. Ta postihuje zejména CNS (centrální nervovou soustavu) a může vést až k invaliditě. Mezi příznaky manganismu patří slabost, ospalost, emoční labilita a křeče [31, 32].

Zároveň je však tento kov významný biogenní stopový prvek, kdy má v organismu funkci při metabolismu základních živin, regulaci krevního cukru, imunitu. Jeho dostatečný přísun je mimo jiné důležitý pro správný vývoj a funkci kostí, pojivové tkáně a pohlavní soustavy [31, 33, 34].

2.1.6 Nikl

Nikl je po železe a kobaltu třetím prvkem triády železa s protonovým číslem 28 a nachází se v 10. skupině periodické tabulky. Je směsí pěti stabilních izotopů, z nichž největší zastoupení, 68,1 %, má ^{58}Ni , jeho elektronová konfigurace: $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Tento prvek je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem a dvacátým druhým prvkem co do obsahu v zemské kůře 99 mg/kg [3, 4]. V přírodě se vyskytuje v čisté podobě i ve formě rud. Největší význam mají

laterity, což jsou oxidy a silikáty. Patří mezi ně garnierit $(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ a nikl obsahující limonit $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dále pak sulfidy jako např. pentlandit $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ a arsenidové rudy, jak už bylo zmíněno u výskytu arsenu. Ve sloučeninách se nikl vyskytuje většinou jako dvoumocný, další možné běžné oxidační stavy jsou III a IV [3, 5].

Praktické využití nachází zejména ve slitinách, například: alpaka, nikelin, konstantan či nichrom. Další využití sloučenin Ni spočívá v pigmentech, galvanickém poniklování či jako katalyzátorů v celé řadě syntéz [6, 11].

Vzhledem k obsahu v zemské kůře se Ni se hojně vyskytuje v matečných horninách. Ke kontaminaci půd vlivem člověka přispívají odpady (sládky), odpadní voda a také hnojiva. Jako environmentální riziko je považovaný zejména v obydlených oblastech. I když je v elementární formě do značné míry inertní, tak s okyselením půd vzrůstá jeho rozpustnost a tím i mobilita [35].

Nikl a jeho sloučeniny patří mezi kožní alergenů (např. alergie na mince s obsahem Ni), řada z nich (NiO , Ni_2O_3 , NiO_2 , NiS , Ni_2S_3) jsou karcinogeny. Mezi nejedovatější patří tetrakarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Akutní otrava se projevuje poškozením zažívacího traktu a CNS (centrální nervová soustava), chronická především onemocněním pokožky známé jako niklový svrab [36].

Dvoumocný nikl má biogenní vlastnosti. I když jeho biochemická funkce nebyla dosud přesně popsána, předpokládá se, že působí jako kofaktor specifických enzymů, jenž byly identifikovány v řadě organismů. [33, 36, 37].

2.1.7 Měď

Měď je prvek s protonovým číslem 29, který tímto náleží do 11. skupiny periodické tabulky nazývané jako vzácné či mincovní kovy. Přírodní měď je směsí dvou stabilních izotopů ^{63}Cu a ^{65}Cu a její průměrné zastoupení v zemské kůře činí 68 mg/kg. Díky elektronové konfiguraci $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ nabývá oxidační stavy I, II a III, přičemž $\text{Cu}^{\text{II}+}$ je nejběžnější. Nejčastěji se vyskytuje v podobě sulfidu, oxidu a uhličitanu a tak jsou nejdůležitějšími minerály chalkopyrit CuFeS_2 , chalkozin Cu_2S , kuprit Cu_2S a malachit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ [3, 4, 26].

Spolu s dalšími vzácnými kovy je používána již od starověku, uvádí se 5000 let př. Kr. Měď je se železem a hliníkem nejdůležitější technický kov. Pro své vodivé vlastnosti se používá k výrobě elektrických vodičů a rozvodů tepla. Významné je použití do slitin, např. bronzu. Další oblastí použití je např. fotovoltaika, kde je jednou ze složek moderních tenkovrstvých fotoelektrických článků využívaných ke konstrukci fotoelektrických panelů. Sloučeniny mědi se dále používají do pigmentů, smaltů, jako katalyzátory, umělá vlákna, agrochemikálie, laboratorní činidla nebo bazénová chemie [3, 6, 11].

Měď je po Fe a Zn třetím nejhojněji zastoupeným esenciálním stopovým prvkem v lidském těle. Z biologických funkcí lze zmínit roli v metabolismu Fe, krvetvorbě a srážení krve. Dále v energetickém metabolismu (dýchací řetězec), termoregulaci, imunitě nebo funkci CNS. [33, 38–40].

Toxické projevy zvýšeného příjmu mědi se objevují až tehdy, když se její příjem zvýší 200 až 500násobně nad doporučený. Vdechovaná vyvolává příznaky akutní intoxikace „horečku z kovů“ s projevy stejnými jako u zinku. Chronickou otravu Cu může způsobit vysoký obsah v pitné vodě, který bývá považován za jeden faktorů vyvolávajících jaterní cirhózu indických dětí [38, 41–43].

2.1.8 Zinek, Kadmium

Zinek

Zinek, modrobílý lesklý kov s protonovým číslem 30, zaujímá místo ve 12. skupině periodické soustavy. Má 5 přírodních izotopů a dle konfigurace valenční vrstvy $[Ar]3d^{10}4s^2$ je preferovaný oxidační stupeň II. V zemské kůře je jeho průměrný obsah 76 mg/kg a mezi hlavní rudy zinku náleží sfalerit ZnS , smithsonit $ZnCO_3$, méně významné jsou hemimorfit $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, zinkit ZnO a franklinit $(Zn,Fe)O \cdot Fe_2O_3$ [3, 4, 26].

Použití zinku je široké, přičemž nejdůležitější jsou antikorozní povlaky (např. pozinkované plechy), na které je spotřebováno 35 – 40 % produkce. Další využití je v mosazi (Cu+Zn) a jiných speciálních slitinách. Sloučeniny Zn potom dále slouží coby pigmenty, katalyzátory (gumárenství), elektrolyty, polovodiče nebo součást pyrotechniky [3, 6, 11].

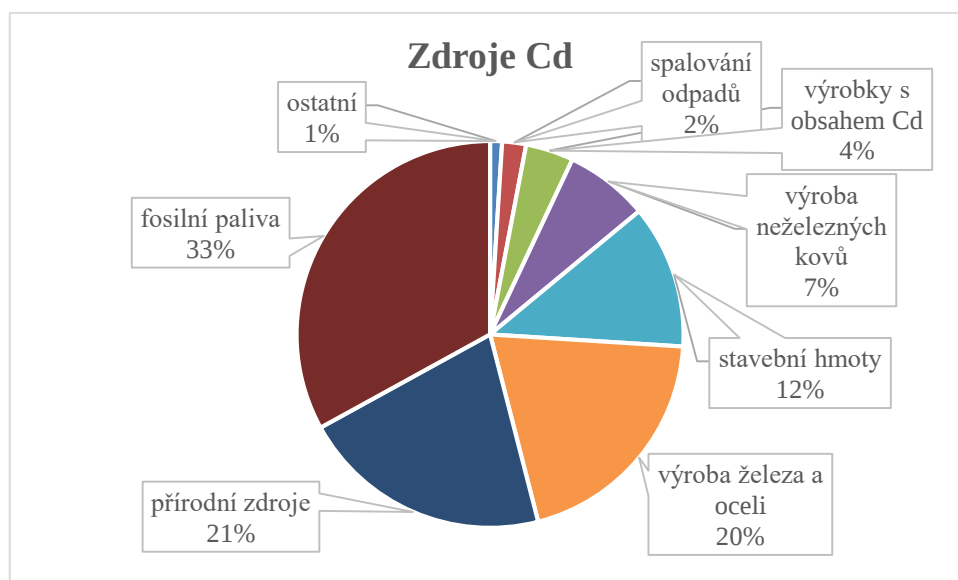
Zinek je po železe druhý nejvíce zastoupený biogenní těžký kov, který funguje jako kofaktor ve více než 300 enzymech a zastává důležitou úlohu mimo jiné při expresi genomu (zinkové prsty), v metabolismu inzulinu nebo v imunitním systému [33, 44, 45].

Otrava zinkem není častá, protože nedochází k větší akumulaci v organismu. Ale při nadměrné expozici existují i zde zdravotní rizika. Akutní otrava zinkem způsobuje závratě, zažívací obtíže či svalové křeče. Pro chronickou otravu je typická horečka ze zinkových par (metalurgie), podráždění dýchacích cest či kožní ulcerace [10, 45, 46].

Kadmium

Cd je prvek s protonovým číslem 48 a spolu se Zn a Hg zaujímá místo ve 12. skupině periodické tabulky. Přírodní kadmium je směs 8 izotopů, nejvyšší podíl mají izotopy ^{114}Cd (28,72 %) a ^{112}Cd (24,13 %), elektronová konfigurace: $[\text{Kr}]3d^{10}4s^2$. Průměrný obsah v zemské kůře je 0,13 mg/kg, kdy nejčastěji doprovází svým výskytem rudy zinku a olova. Kadmium se nachází jako minerál greenocit CdS , ale jediný jeho technicky důležitý zdroj jsou rudy zinku s obsahem 0,2–0,4 % [3, 4, 26].

Používá se k pokovování jiných kovů proti korozi, výrobě lehkotavitelných slitin, ložiskových kovů s velmi nízkým koeficientem tření a pájek. Slitina kadmia se zlatem má využití ve šperkařství pod názvem zelené zlato. V minulosti bylo rozšířené použití Cd jako luminoforu do starých obrazovek, jeho sloučeniny se využívaly v pyrotechnice, jako pigmenty nebo např. součást Ni/Cd článků. Hlavními antropogenními zdroji jsou exhaláty energetického a ocelářského průmyslu, naftové motory nebo odpadní vody. Je také obsaženo ve fosforečných hnojivech. Antropogenní i přírodní zdroje kadmia shrnuje obrázek 1. Z něj je patrné, že nejvýznamnější antropogenní původ Cd představuje spalování fosilních paliv následované metalurgickým průmyslem [3, 11].



Obrázek 1: rozdělení zdrojů kadmia dle poměrného zastoupení [8].

Toxicita Cd se zakládá na faktu, že společně s Pb a Hg kompetuje o vazebná místa se Zn, což při kontaminaci příjem zinku z potravy. Akutní toxicita se rozvíjí obvykle po inhalaci par Cd (CdO), popřípadě po požití relativně vysokých koncentrací. Časné účinky jsou nevolnost, zvracení, průjem, bolesti břicha, do 24 hod. se rozvíjí akutní pneumonie s pozdějším nástupem pulmonálního edému. Projevy chronické intoxikace se liší podle cesty expozice. Ledviny jsou postiženy jak inhalací, tak příjmem potravy, změny v plicích jsou pozorovány pouze po vdechnutí. Kadmium vyvolává zvýšenou exkreci Ca^{2+} , porucha metabolismu vápníku je zřejmě způsobena tím, že Cd zabraňuje konverzi na dihydroxy formu vitamínu D. Cd zřejmě indukuje nádory plic a prostaty [8–10, 47–50].

I když je kadmium známo jako typicky toxický prvek, bylo zjištěno, že pro některé mořské organismy může být i stopově biogenní. Práce [51–53] uvádí, že jednobuněčné mořské řasy *Thalassiosiraweiss flogii* mají specifický požadavek na zinek. Ten jim pomáhá katalyzovat konverzi CO_2 na hydrogenuhličitan, a pomocí Cd nahrazují Zn, kterého může být v mořském prostředí nedostatek.

2.2 Získání a příprava vzorků pro prvkovou/roztokovou analýzu

2.2.1 Vzorkování

Pokud chceme zjistit kontaminaci určité oblasti, tak prvním krokem musí být získání materiálu k analýze – vzorkování. Na začátku je dobré stanovit potřebnou úroveň kvality dat (*Data Quality Objectives – DQO*), podle které se přizpůsobuje další postup při samotném vzorkování [54]. Základní body plánu odběry vzorků jsou ve dvanácti bodech definovány v příloze č. 4 vyhlášky č. č. 153/2016 Sb. a jsou obecně použitelné [55].

Pro finální výsledek může být důležitým faktorem stanovení vzorkovacího schématu. Obecně je možné charakterizovat následující vzorkovací schémata: náhodné, utříděně náhodné, systematické a cílené. Aplikovaná schémata jsou v mnoha případech kombinací těchto základních [54].

Technika vzorkování půd se řídí podle povahy substrátu, hloubky vzorkování, potřebného množství vzorku a požadovaných analýz. Základní typy nástrojů pro manuální nebo mechanizované odběry vzorků jsou žlábkové sondýrky, spirálové vrtáky typ Edelman, žlábkový vrták, šroubové vrtáky a pouzdrové sondýrky. Je však možné použít běžné nářadí jako špachtle, lopatky, rýče, pokud jsou z nerezové oceli a bez nátěru. Nástroje ke vzorkování nesmí způsobit kontaminaci vzorků. Důsledně je třeba zamezit tzv. *cross contamination*, tj. náhodným nežádoucím znečištěním vzorku. To může být způsobeno:

- přenosem materiálu zachyceného na vzorkovacím zařízení mezi jednotlivými odběry
- náhodnou příměsí materiálu ve vzorku z okolí, zejména při odběru vzorků z hlubších horizontů
- přenos látek ze vzorkovacího zařízení na vzorek (mazadla, barviva, u motorového vzorkování též pohonné hmoty, výfukové plyny)
- kontaminace vodou nebo větrem přenášenými částicemi [54]

2.2.2 Příprava vzorků

Při zjišťování anorganické kontaminace určité oblasti je v současné době možné provést některé analýzy přímo na místě. I když existují některé metody stanovení v pevném skupenství, větší část prvkové analýzy stále zaujímá analýza roztoků.

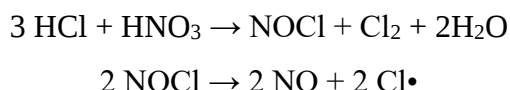
Aby bylo možné požadované analyty ze vzorků půd stanovit, je třeba provést jejich extrakci do roztoku. To se může dít např. výluhem, kdy je pevný vzorek extrahován třepáním: buď do čisté destilované vody nebo do roztoků kyseliny – HNO_3 , chelatačního činidla jako EDTA či soli usnadňující extrakci vysolením jako např. NaNO_3 . Efektivnějším způsobem extrakce analytů z pevné do kapalné fáze je mineralizace či rozklad. Rozklad vzorku lze definovat jako proces, při kterém v důsledku proběhnutí chemické reakce dojde k destrukci původní sloučeniny, a rozloženou látku není možné získat zpět odstraněním rozkladného činidla [56].

Rozklady je možné dělit na základě použitých metod na fyzikální (teplota, elektromagnetické záření) a chemické. V praxi se často používá kombinace. Jiné rozdělení je podle způsobu provedení na suché a mokré. Mokrá cesta v případě anorganické matrice zahrnuje použití různých kyselin a jejich kombinací, někdy doplněných o další látky. Na základě užití aparatury se dají mokré rozklady dále rozdělit na otevřené resp. uzavřené. Otevřený systém, jako může být kádinka či baňka na varné desce, dovoluje maximálně takovou teplotu, jaký je bod varu daného činidla. Uzavřený systém naproti tomu umožňuje použít vyšší teplotu i tlak a tím celý rozkladný proces zefektivňuje. Při volbě kyselin či jejich směsí pro rozklad určitého vzorku je nutné brát v potaz následující kritéria:

- schopnost konkrétních kyselin prvky rozpouštět
- rozpustnost vzniklých solí
- stálost/těkavost produktů rozkladu
- oxidační/neoxidující vlastnosti kyselin dle účelu analýzy

Nejčastěji využívané jsou: HNO_3 , H_2SO_4 a HClO_4 , které mají silné oxidační vlastnosti. Tyto však nejsou vhodné pro speciační analýzu, která má za cíl rozlišit různé oxidační stavy prvků. Mezi neoxidující kyseliny můžeme zařadit např. HCl , HF nebo H_3PO_4 . Ze směsí kyselin má hojné použití lučavka královská (*aqua regia*), která sestává z koncentrované HCl a HNO_3

v poměru 3:1. Ta rozpouští i vzácné kovy, které jsou jinak vůči samostatnému působení silných kyselin netečné. Aktivní složkou je vznikající atomární chlor:



Při aplikaci lučavky královské na silikátové vzorky geologického původu však často nedochází k úplnému rozkladu, rozpuštění matrice, ale v rozkladné dóze zůstane pevný zbytek hlinitokřemičitanu. Alternativním postupem pro odstranění křemíku může být rozklad pomocí HF buď v mikrovlnném zařízení nebo v otevřeném systému – tzv. odkuřování s HF. Křemík se ze vzorku vyloučí ve formě těkavého SiF_4 . K pomocným rozkladným činidlům patří látky, které např. zvyšují oxidační potenciál kyselin jako H_2O_2 , Br_2 , I_2 , ale také KNO_3 nebo KClO_3 [56].

Využití mineralizátorů a mikrovlnných rozkladných zařízení umožňuje dosáhnout vyšších tlaků a teplot a tím celý proces zefektivnit. Další výhodou je automatizace a také větší bezpečnost při práci s nebezpečnými chemickými látkami. Rozdíl mezi mineralizátorem s konvenčním a mikrovlnným ohřevem spočívá v mechanismu zahřátí vzorku. V prvním případě dochází k přenosu tepla klasickou tepelnou výměnou mezi zdrojem tepla v zařízení, jako může být odporový drát, a vzorkem. V případě mikrovlnného zařízení dojde ke zvýšení teploty v důsledku iontové vodivosti a rotací dipólů. Aby látka byla schopná mikrovlnné záření absorbovat, musí mít dielektrické vlastnosti. Elektrické vodiče mikrovlny odrážejí a izolanty naopak propouštějí. Důsledek je pak rozdílná distribuce tepla v rozkladné nádobě, kdy při konvenčním ohřevu je nejvyšší teplota v parách nad hladinou kapaliny, ale v případě mikrovlnného ohřevu je maximální teplota v samotné rozkládané směsi [56].

2.3 Přehled instrumentálních metod prvkové analýzy

2.3.1 Atomová absorpční spektrometrie

Mezi nejpoužívanější metody prvkové analýzy v dnešní době patří atomová absorpční spektrometrie AAS, která se liší dle způsobu atomizace. Dvě nejběžnější provedení této metody jsou atomizace plamenem F–AAS a elektrotermická atomizace v grafitové pícce GF–AAS nebo také AAS–ETA.

Tyto jsou založeny na měření absorpce určité vlnové délky, charakteristické pro každý prvek, atomizovaným vzorkem. Záření ze zdroje, kterým je katodová lampa obsahující měřený prvek, je nejprve upraveno monochromátorem. Monochromatické záření následně prochází prostorem atomizátoru obsahujícím vzorek atomizovaný v plamenu či grafitové pícce do plynného stavu a pokračuje optickou soustavou k detektoru, kde se měří a vyhodnocuje signál. Tyto metody AAS jsou použitelné k analýze všech kovů i některých polokovových prvků (kde je využito stanovení pomocí hydridů) a omezují se na analýzu vzorků v kapalném skupenství, přičemž je možné dávkovat i např. suspenze [57, 58]. Nejnovější trend ve vývoji AAS představují přístroje s kontinuální zdrojem s vysokým rozlišením, HR–CS–AAS. Zdrojem záření je namísto katodové lampy patentovaná Xe lampa v celém spektrálním rozsahu, což umožňuje použít jakoukoliv absorpční čáru, absorpční pás [59].

Speciální případ je jednoprvkový analyzátor rtuti AAS–AMA, který je založen na rozkladu vzorku za zvýšené teploty v proudu kyslíku s následným zachycením Hg na zlatém amalgamátoru. Spalování vzorku probíhá v kyslíku při 850–900 °C a je možné použití na kapalné i pevné vzorky s nízkým detekčním limitem [57].

Metody AAS umožňují stanovení prvků často od desetin $\mu\text{g/l}$ (dle prvku a použité techniky) až po desetiny g/l . Pro vyšší obsahy se používá plamenová AAS, jejíž předností je vysoká rychlost měření a menší vliv matrice než v případě elektrotermického atomizátoru. Určitou nevýhodou AAS je potom omezení na jeden, případně několik málo prvků při jednom měření [57].

2.3.2 Rentgen–fluorescenční spektroskopie

Jinou skupinou metod prvkové analýzy je Rentgen–fluorescenční spektroskopie XRF, která využívá rentgenové záření. To má, vzhledem ke své energii, schopnost excitovat elektrony z vnitřních orbitalů atomu. Elektrony z vyšších orbitalů toto prázdné místo zaplní a následuje emise fotonu, která je rovna energetickému rozdílu zúčastněných orbitalů. Toto záření nazýváme charakteristickým pro každý prvek, s nímž RTG záření interagovalo. Emitované charakteristické záření je následně analyzováno ve spektrometru a získané spektrum poskytne informaci o chemickém složení materiálu [60–61].

Z přístrojů XRF můžeme zmínit mobilní XRF analyzátory, které bez přípravy vzorků umožňují orientační analýzu přímo na místě. Jejich nevýhodou jsou vysoké detekční limity především pro lehké prvky, jejichž charakteristické záření má nižší energii. Laboratorní XRF spektrometry obvykle pracují ve vakuu a umožňují analyzovat homogenní práškové vzorky. [62, 63]. Současný trend v XRF představuje mikroanalýza (μ -XRF) nebo naopak makroskopické skenování (MA-XRF) použitelné pro velké plochy [64–66].

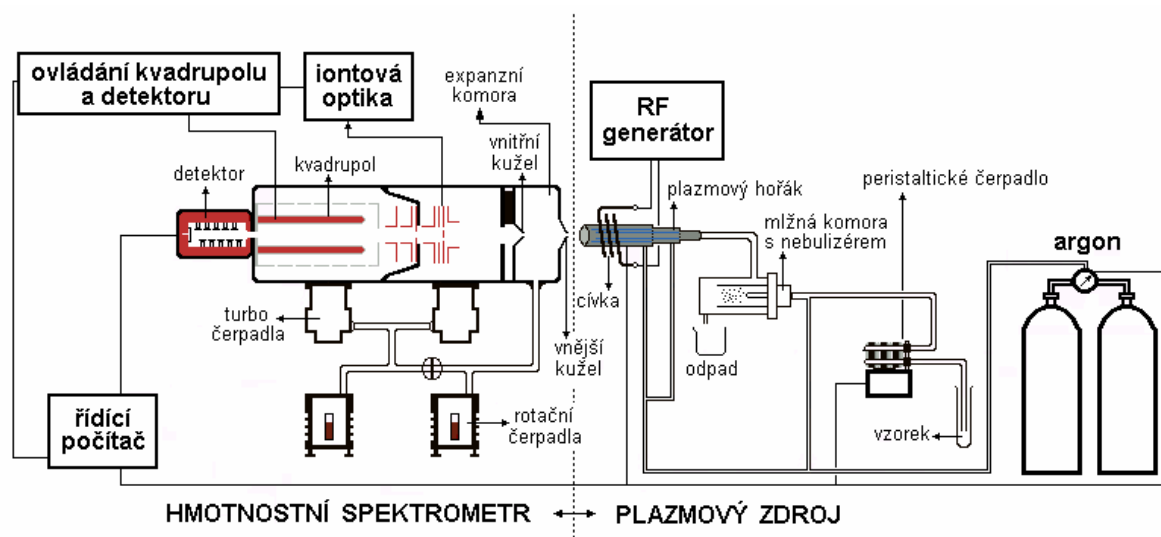
2.3.3 Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Další významnou metodou pro analýzu prvkového složení je spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP, kterou je dle detekčního systému možné rozdělit na optickou (atomovou) emisní spektrometrii se zkratkou ICP-OES či ICP-AES a na hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS.

Principem je excitace/ionizace vzorku v argonovém plazmatu, přičemž Ar zde má několik funkcí. Jednak vytváří v prostoru přístroje inertní atmosféru a dále funguje jako nosný plyn pro vzorek a tak je zároveň také hlavním médiem pro plazma. Další funkce argonu spočívá v usměrnění plamene a chlazení hořáku. Instrumentace pro ICP se skládá ze zdroje argonu a v případě roztokové analýzy je tvořena peristaltickým čerpadlem, které nasává vzorek tryskou zmlžovače (nebulizeru) do mlžné komory, odkud větší kapky odchází do odpadu a jen drobné kapénky pokračují do plazmové hlavice a plazmového hořáku z křemenného skla. Hořák je ovinutý cívkou, ta generuje vysokofrekvenční magnetické pole, které má dostatečnou energii proud argonu ionizovat a po iniciaci jiskrou se zažehne plazma, v němž dochází k ionizaci (excitaci) vzorku [67].

V případě ICP-OES atomy měřených prvků excitované na vyšší energiovou hladinu následně přejdou do základního stavu, tím je vyzařeno diskrétní kvantum energie – tzv. emisní čára, charakteristická pro každý prvek, jejíž intenzita je měřena v detekčním systému a takto je určena koncentrace daného prvku. Emitované záření může být optikou přístroje snímáno v ose hořáku nebo kolmo na osu (axiální a radiální pohled). Obecně platí, že radiální detekce je vhodná pro prvky s vyšším obsahem, kdežto axiální snímání, které je konstrukčně náročnější, je vhodné pro stopovou analýzu. Zpracování spektra ICP-OES spočívá rozkladu na jednotlivé spektrální linie, emisní čáry podle vlnových délek. K tomu slouží kombinace detekčních prvků jako jsou hranoly nebo mřížky, např. Echelle [66–67].

Při vývoji instrumentace ICP-MS musela být vyřešena otázka propojení prostředí s atmosferickým tlakem do vakua. Toto rozhraní zajišťuje expanzní komora. Hmotnostní spektrometr je dále tvořen iontovou optikou, hmotnostním analyzátozem a detektorem. Jmenované komponenty spektrometru včetně expanzní komory jsou umístěny ve vakuu, aby byl umožněn pohyb iontů z plazmatu do analyzátoru a také, aby vzduch v analyzátoru nerušil separaci iontů. Iontová optika obsahující prvek na pohlcení fotonů a neutrálních částic (např. fotonový terč) má za úkol urychlit paprsek iontů do hmotnostního analyzátoru. Jako analyzátoři se v instrumentaci ICP-MS používají: kvadrupol, sektorové (ICP-SF-MS) nebo průletové analyzátoři „time of flight“ (ICP-TOF-MS). Ty se liší principem detekce i rozlišením. Detektorem je elektronový násobič. Instrumentace ICP-MS je vyobrazena na obrázku 2 [66–68].



Obrázek 2: schéma instrumentace ICP-MS [66].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité laboratorní vybavení, chemikálie a přístroje

3.1.1 Použité laboratorní pomůcky

- 25 ml odměrné baňky z PFA (perfluoralkoxyalkan)
- Lahvičky z polypropylenu k uchování vzorků
- Zkumavky (VWR®: 15 ml, 50 ml ; metal free) pro vzorky a standardy k analýze ICP–MS
- Běžné laboratorní vybavení (kádinky, váženky a jiné)

3.1.2 Použité chemikálie a standardy

- 36% HCl (čistota ANALPURE, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- 67–69% HNO₃ (čistota ANALPURE, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Metranal 31 (lehká písčité půda, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Metranal 33 (jílovito-hlinitá půda, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astatol Cr (koncentrace 1000±2 mg/l, matrice: 2% HCl, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astatol Ni (koncentrace 1000±2 mg/l, matrice: 2% HNO₃, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astatol Cu, (koncentrace 1000±2 mg/l, matrice: 2% HNO₃, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astatol Zn (koncentrace 1000±2 mg/l, matrice: 2% HNO₃, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astatol As (koncentrace 1000±2 mg/l, matrice: 2% HNO₃, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astatol Cd (koncentrace 1000±2 mg/l, matrice: 2% HNO₃, výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)

- CRM Astasol Pb (koncentrace 1000 ± 2 mg/l, matrice: 65% HNO_3 , výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astasol Mn (koncentrace 1000 ± 2 mg/l, matrice: 2% HNO_3 , výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astasol Mo (koncentrace 1000 ± 2 mg/l, matrice: 2% NH_4OH , výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- Směsný CRM Astasol REE (koncentrace $100 \pm 0,2$ mg/l pro La, Ce, Pr, a Nd $20 \text{ mg/l} \pm 0,04 \text{ mg/l}$; pro Sc, Y, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Yb, matrice: 5% HNO_3 , výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- CRM Astasol Rh (koncentrace 1000 ± 5 mg/l, matrice: 5% HCl , výrobce: Analytika, spol. s r.o., Česká republika)
- Plyny pro ICP: Ar (čistota 99,996 %, výrobce: SIAD, Česká republika) a He (čistota 99,999 %, výrobce: SIAD, Česká republika)
- Ladící roztok pro ICP-MS, Tuning solution (10 $\mu\text{g/l}$ Ce, Co, Li, Tl, Y v 2% HNO_3 ; Agilent Technologies; Spojené státy americké)
- Ladící roztok pro ICP-MS, 7500 Series PA Tuning 1 (Part# 5188–6524; 20 $\mu\text{g/l}$ Zn, Be, Cd, As; 10 $\mu\text{g/l}$ Ni, Pb, Mg; 5 $\mu\text{g/l}$ Tl, Na, Al, U, Cu, Th, Ba, Co, Sr, V, Cr, Mn, 6Li, Sc, In, Lu, Bi; 2,5 $\mu\text{g/l}$ Y, Yb, v 5% HNO_3 , 100 ml; Agilent Technologies, Inc., Spojené státy americké)
- Ladící roztok pro ICP-MS, 7500 Series PA Tuning 2 (Part# 5188–6524; 10 $\mu\text{g/l}$ Mo, Sb, Sn, Ge, Ru, Pd; 5 $\mu\text{g/l}$ Ti, Ir; v 10% HCl , 1% HNO_3 , trace HF, 100 ml; Agilent Technologies; Spojené státy Americké)
- Deionizovaná voda

3.1.3 Použité přístrojové vybavení

- Analytický síťovací stroj Retsch AS 400
- Zařízení na deionizovanou vodu Milli-Q®Direct (Merck, Spolková republika Německo) pracující na principu reverzní osmózy
- Mikrovlnné zařízení ETHOS EASY (Milestone Srl, Itálie) ; zařízení disponuje dvěma magnetrony o výkonu 950 W, objem rozkladného prostoru: 70 l, platforma na 15 pouzder s patronami k rozkladu vzorků, součástí je dále vnitřní teplotní čidlo, ovládací terminál a odtah

- Hmotnostní spektrometr ICP-MS Agilent 7900 (výr. Agilent, Spojené státy Americké) s autosamplerm SPS4 (Agilent) plně kompatibilním se spektrometrem, který má tyto další důležité součásti:
 - plyny Ar a He
 - peristaltické čerpadlo
 - mlžnou komoru
 - zmlžovač (nebulizer), zde použitý: MicroMist U series 1/p (Agilent)
 - plazmová hlavice sestávající ze dvou kovových částí (*skimmer cone*, *sample cone*), zde použitá: kompatibilní pro ICP-MS Agilent 7900/8900 (materiál: Ni), součástí hlavice je i plazmový hořák z křemenného skla 2,5 mm (Agilent)
 - cívka generující vysokofrekvenční magnetické pole
 - iontová optika zahrnující Z celu
 - hmotnostní analyzátor: jednoduchý kvadrupol
 - detektor: elektronový násobič
 - vakuové zařízení
 - SW spektrometru: MassHunter

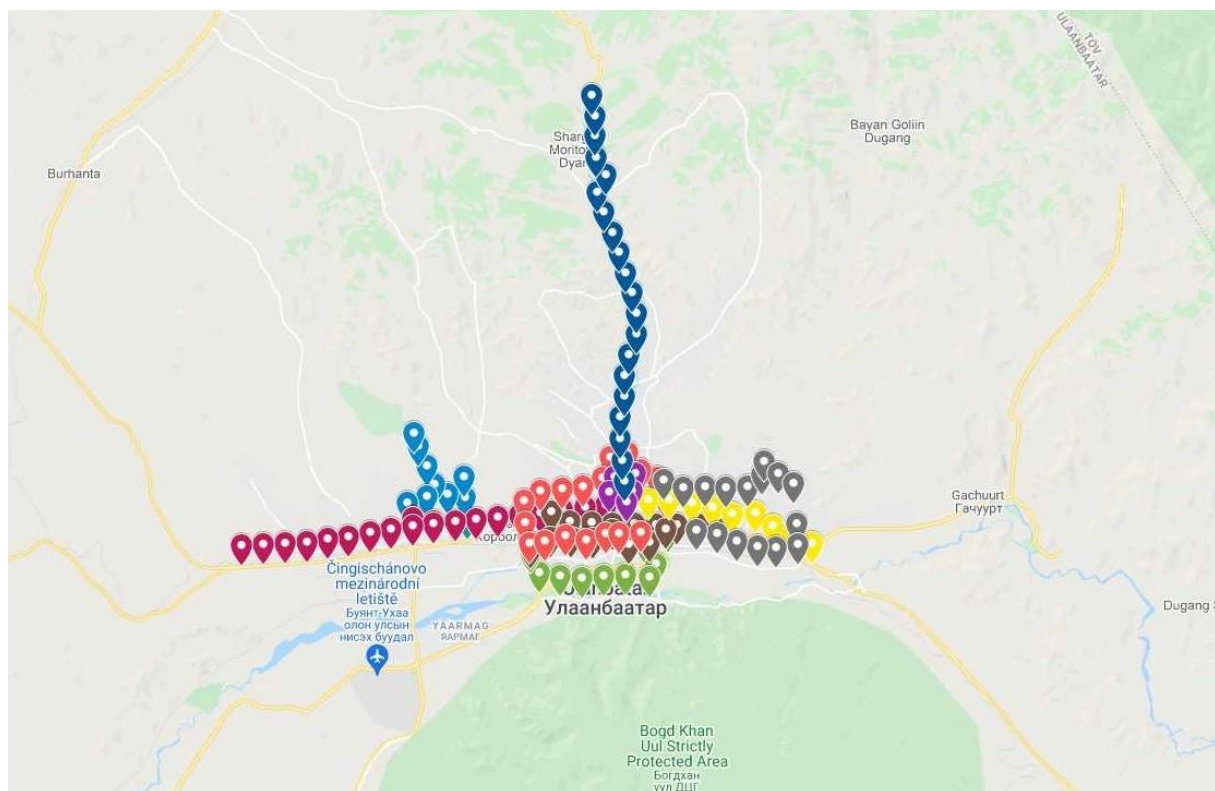
3.2 Vzorky

Vzorky silničního prachu, analyzované v této práci, odebrali v létě 2016 Ing. Václav Pecina a Ing. David Juříčka. Vzorkování bylo zaměřeno na hlavní silniční (asfaltové) tahy v různých částech Ulánbátaru s vysokou hustotou provozu. Vzdálenost dílčích odběrových míst byla v rámci jedné silnice přibližně 1 km. Vzorky prachu byly odebrány smetáčkem a lopatkou coby směsný vzorek plochy přibližně 2 m² z okrajů silnic, dochází k akumulaci prachu. Mezi jednotlivými odběry byly smetáček a lopatka důkladně očištěny, aby se zamezilo kontaminaci mezi jednotlivými vzorky. Odebrané vzorky o hmotnosti přibližně 200–300 g byly uloženy v polyethylenových zipovatelných sáčkách a následně zhomogenizovány v laboratoři.

Jednotlivé lokality (cesty) odběru jsou označeny následovně: cesta A, B, C, D, E, F, G, H a CENTRUM. Takto bylo se vzorky pracováno a pod tímto označením budou uváděny naměřené resp. diskutované výsledky. Obrázek 3 na další straně ukazuje mapu vzorkování.

Cesta A obsahovala 16 vzorků, cesta B 9 vzorků, cesta C 19 vzorků, cesta D 17 vzorků, cesta E 13 vzorků, cesta F 9 vzorků, cesta G 14 vzorků, cesta H 11 vzorků a konečně

CENTRUM 5 vzorků. Celkový počet vzorků silničního prachu analyzovaných v této práci tedy činil 113.



Obrázek 3: mapa vzorkování, jednotlivé cesty jsou barevně rozlišeny. Cesta A znázorněna fialově, cesta B žlutě, cesta C tmavě modře, cesta D červeně, cesta E hnědě, cesta F zeleně, cesta G šedě, cesta H světle modře a CENTRUM fialově.

3.3 Příprava vzorků pro analýzu ICP–MS

3.3.1 Prosévání

Vzorky na obr. 4 byly dále upraveny následovně: přibližně 100 g zhomogenizovaného vzorku bylo proseto na pneumatickém zařízení Retsch sadou nerezových sít (viz obrázek 4) tak, že byly získány celkem 3 frakce od každého. Nejjemnější frakce o velikosti částic do 45 μm , střední frakce 45–63 μm , která byla analyzována v této práci, a pak nejhrubší frakce 63–125 μm . Mezi jednotlivými proséváními byla síta důkladně očištěna vodou za použití kartáče, následně opláchnuta destilovanou vodou a vysušena v sušárně. Částice větší než 125 μm byly vyhozeny a byl zaznamenán podíl zmíněných tří frakcí vzhledem k předvážce. Z každého odebraného vzorku tedy vnikly 3, dle velikosti částic, které byly dále upraveny rozkladem. Na obrázku 5 je prosévání zachyceno.



Obrázek 4: odebrané vzorky (sáčky) a jednotlivé frakce získané prosetím (lahvičky).



Obrázek 5: prosévání vzorku pomocí analytického síťovacího stroje Retsch.

3.3.2 Rozklady

Pro rozklad v mikrovlnném zařízení (obrázek 6) ETHOS EASY bylo naváženo 0,5 g vzorku s přesností na desetitisíciny gramu a do rozkladné dózy přidáno 12 ml lučavky královské, tedy 9 ml koncentrované HCl (35 %) a 3 ml koncentrované HNO₃ (65 %). Na mikrovlnném zařízení byl zvolen rozkladný program, sestávající ze tří fází. V první fázi dochází postupně po dobu 15–ti minut k ohřevu na požadovanou teplotu (200 °C). Ve druhé (15–30 minut) je teplota udržována konstantně a právě zde dochází k rozkladu. Třetí fáze (od 30 min) potom znamená ochlazení rozkladného prostoru mikrovlnného zařízení. V každé sadě rozkladů byl vždy 1 slepý vzorek, potom 2 CRM (Metranal 31 a Metranal 33) a dále pak 12 vzorků půdního prachu. Takto připravené vzorky byly po vychladnutí dále kvantitativně převedeny do 25 ml odměrných baněk z PFA a doplněny po rysku. Vzorky byly následně z odměrných baněk přelity do lahvíček z polypropylenu, v nichž byly skladovány. Při přípravě vzorků byl kladen důraz na

dekontaminaci veškerého použitého vybavení (patrony MW zařízení, odměrné baňky z PFA i veškeré laboratorní sklo).



Obrázek 6: mikrovlnné zařízení ETHOS EASY pro rozklad vzorků.

3.4 Analýza pomocí ICP–MS

3.4.1 Příprava kalibrační řady a ředění vzorků

Vzorky připravené postupem uvedeným v kapitole 4.3.2 byly pro samotné měření zředěny 50x do centrifugačních zkumavek, kde byly zhomogenizovány protřepáním.

Pro samotné měření byla připravena sada 11 kalibračních roztoků: kalibrační blank o koncentraci kyselin odpovídající ředění vzorků, dále pak 5 kalibračních roztoků pro všechny měřené prvky vyjma molybdenu a potom dalších 5 kalibračních roztoků pouze pro molybden. Důvodem tohoto postupu byl fakt, že CRM pro molybden je bazický, kdežto všechny ostatní

měřené prvky mají CRM v kyselé matrici. Koncentrace prvků jednotlivých bodů použité kalibrační řady uvádí tabulka č. 1 níže.

Tabulka 1: Složení kalibračních roztoků použitých pro stanovení koncentrace prvků ve vzorcích.

prvek	Koncentrace prvků v µg/l										
	1 blank	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cr	0	5	10	15	30	40	~	~	~	~	~
Ni	0	5	10	15	20	25	~	~	~	~	~
Cu	0	5	10	15	30	40	~	~	~	~	~
Zn	0	10	20	50	80	100	~	~	~	~	~
As	0	2	4	6	8	10	~	~	~	~	~
Cd	0	1	2	3	4	5	~	~	~	~	~
Pb	0	5	10	15	20	25	~	~	~	~	~
Mn	0	50	100	200	300	400	~	~	~	~	~
Pt	0	2	5	10	15	20	~	~	~	~	~
Ce	0	25	50	100	125	200	~	~	~	~	~
Dy	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Er	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Eu	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Gd	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Ho	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
La	0	25	50	100	125	200	~	~	~	~	~
Lu	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Nd	0	25	50	100	125	200	~	~	~	~	~
Pr	0	25	50	100	125	200	~	~	~	~	~
Sc	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Sm	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Tb	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Tm	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Y	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Yb	0	5	10	20	25	40	~	~	~	~	~
Mo	0	~	~	~	~	~	5	10	15	30	40

3.4.2 Nastavení ICP–MS spektrometru a analýza vzorků

Před samotnou analýzou vzorků, připravených dle popisu v předešlém textu, bylo nutné nejprve naladit spektrometr a poté optimalizovat parametry analytické metody. V prvním kroku se optimalizuje citlivost přístroje a poloha plazmové hlavice, k čemuž byly použity ladící roztoky, zde konkrétně roztok Li, Tl a Y o koncentraci 1 µg/l, zředěný 10x ze zásobního. Tyto poskytly signály s odpovídající stabilitou, jež shrnuje následující tabulka 2 na další straně. S pomocí toho roztoku bylo nastaveno i napětí na jednotlivých čočkách iontové optiky a kvadrupólu.

Tabulka 2: Výsledek nastavení spektrometru ICP–MS, odezva na izotopech o různých hmotách.

Nom. hmotnost	Signál [count]	RSD [%]	Pozadí
${}^7\text{Li}^+$	5327	2.467	6.100
${}^{89}\text{Y}^+$	41887	1.702	1.300
${}^{205}\text{Tl}^+$	25524	1.970	5.050

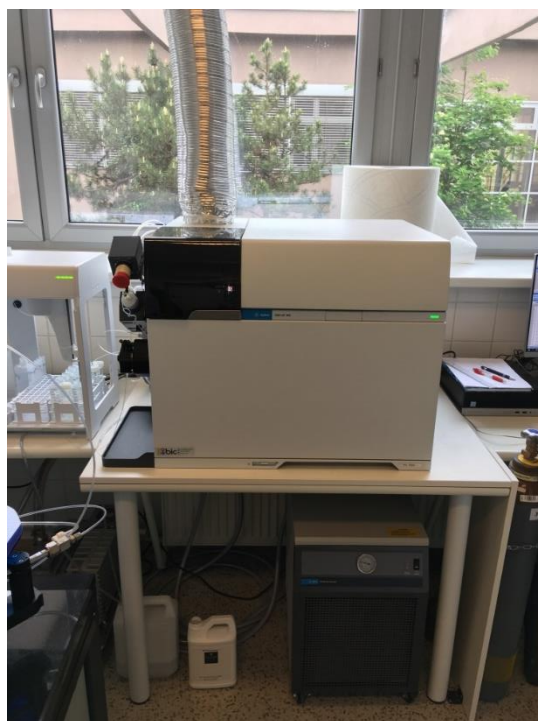
Dále byla, za použití stejného ladícího roztoku, sledována tvorba $\text{Ce}^{\text{II}+}/\text{Ce}^+$ (poměr hmot 70/140 byl 1,062 %) a také přítomnost aduktu ${}^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ (poměr hmot 156/140 byl 1,013 %). Další důležité parametry optimalizace přístroje: příkon do plazmatu 1550 W, průtok Ar ve zmlžovači: 1,07 l/min, průtok Ar pro plazma: 15,0 l/min, průtok Ar jako pomocného plynu: 0,90 l/min.

Dalším krokem bylo ladění vlastní metody pro analýzu vzorků. K nastavení PA faktoru (*pulse/analog factor*) sloužily roztoky PA Tuning 1 a PA Tuning 2 uvedené v části takto: 0,5 ml PA Tuning 1 a 0,5 ml PA Tuning 2 zředěny deionizovanou miliQ vodou na objem 40 ml. K analýze vzorků byl použit plazma mód HMI (ionty jsou před průchodem do plazmatu zředěvány Ar, jeho průtok: 0,15 l/min), průtok Ar ve zmlžovači: 0,82 l/min, příkon do plazmatu: 1600 W, průtok He v kolizní cele: 5 ml/min, vzorkovací hloubka: 10 mm.

V této metodě byly měřeny následující izotopy: ${}^{45}\text{Sc}^+$, ${}^{52}\text{Cr}^+$, ${}^{53}\text{Cr}^+$, ${}^{55}\text{Mn}^+$, ${}^{60}\text{Ni}^+$, ${}^{63}\text{Cu}^+$, ${}^{66}\text{Zn}^+$, ${}^{75}\text{As}^+$, ${}^{89}\text{Y}^+$, ${}^{95}\text{Mo}^+$, ${}^{103}\text{Rh}^+$, ${}^{111}\text{Cd}^+$, ${}^{113}\text{Cd}^+$, ${}^{139}\text{La}^+$, ${}^{140}\text{Ce}^+$, ${}^{141}\text{Pr}^+$, ${}^{143}\text{Nd}^+$, ${}^{146}\text{Nd}^+$, ${}^{147}\text{Sm}^+$, ${}^{149}\text{Sm}^+$, ${}^{151}\text{Eu}^+$, ${}^{153}\text{Eu}^+$, ${}^{155}\text{Gd}^+$, ${}^{157}\text{Gd}^+$, ${}^{159}\text{Tb}^+$, ${}^{161}\text{Dy}^+$, ${}^{163}\text{Dy}^+$, ${}^{165}\text{Ho}^+$, ${}^{166}\text{Er}^+$, ${}^{167}\text{Er}^+$, ${}^{169}\text{Tm}^+$, ${}^{172}\text{Yb}^+$, ${}^{173}\text{Yb}^+$, ${}^{175}\text{Lu}^+$, ${}^{194}\text{Pt}^+$, ${}^{195}\text{Pt}^+$, ${}^{206}\text{Pb}^+$, ${}^{207}\text{Pb}^+$ a ${}^{208}\text{Pb}^+$. Integrační časy pro jednotlivé izotopy činily 100 ms, s výjimkou ${}^{52}\text{Cr}^+$, ${}^{60}\text{Ni}^+$, ${}^{63}\text{Cu}^+$, ${}^{103}\text{Rh}^+$, ${}^{206}\text{Pb}^+$, ${}^{207}\text{Pb}^+$ a ${}^{208}\text{Pb}^+$, kde byly

integrační časy 300 ms. Izotop $^{103}\text{Rh}^+$ (koncentrace 200 $\mu\text{g/l}$) byl použit jako vnitřní standard pro korekci instrumentálního driftu. Výběr vnitřního standardu byl proveden s ohledem na jeho absenci v měřených roztocích, která byla potvrzena při orientačních měřeních před analýzou samotnou. Signál $^{103}\text{Rh}^+$ se nacházel pod LOD pro tento izotop.

Po optimalizaci přístroje i metody bylo přikročeno k analýze vzorků. Bylo sestaveno pořadí vzorků následovně: analytický blank, kalibrační řada uvedená v části 4.4.1, CRM (Metranal 31 a Metranal 33) a vlastní vzorky silničního prachu. Každý jmenovaný vzorek měřen v počtu tři opakování a po celou dobu měření byl použit vnitřní standard ^{103}Rh , který byl v samostatné 50 ml zkumavce s vlastní hadičkou. Vnitřní standard byl zmlžován po celou dobu měření. V průběhu měření byl přístroj promýván 1% HNO_3 , 3% HNO_3 pak byla průběžně používána pro odstranění zbytkové kontaminace, průběžně byly také ověřovány odezvy kalibračních roztoků z důvodu ověřování platnosti zvolené kalibrační řady. ICP hmotnostní spektrometr Agilent 7900 při měření je uveden na obrázku 7.



Obrázek 7: hmotnostní spektrometr ICP–MS Agilent 7900 v laboratoři FCh VUT.

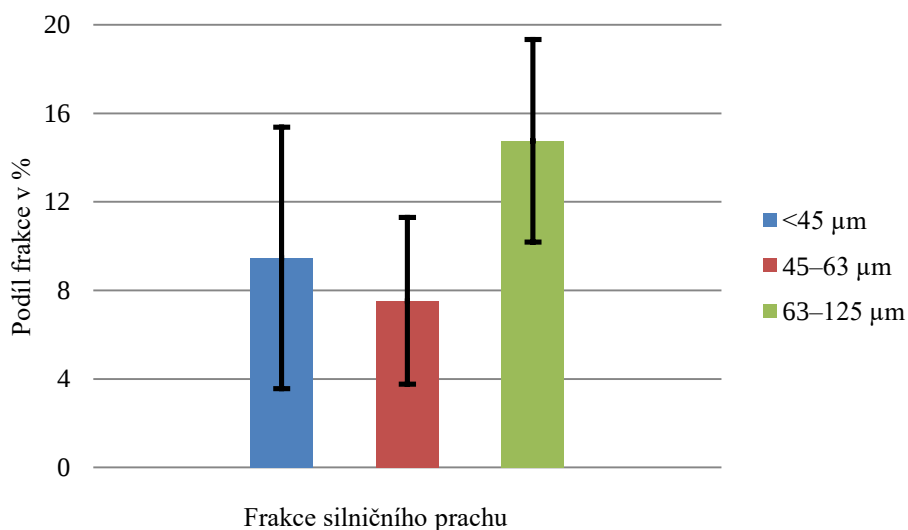
3.5 Statistické zpracování výsledků

Na základě postupu uvedeného v publikaci [69] bylo vypracováno statistické vyhodnocení v programu *R Project*. Jako vstupy sloužily GPS souřadnice jednotlivých vzorků, obsahy analyzovaných prvků ve vzorcích a v pozadí. Výstupem pak byly grafy představující mapu vzorkované oblasti, kde jsou na osách x a y GPS souřadnice vzorků. Byly porovnány obsahy analyzovaných prvků s hodnotou geologického pozadí, a u těch vzorků, kde byl obsah daného prvku vyšší než o $+2SD$ (směrodatná odchylka) geochemického blanku (průměr C16–C19), byly tyto body vyznačeny do grafů červeně. Na základě popsaného vyhodnocení považujeme takové body (vzorky) za dostatečně zvýšené oproti pozadí a můžeme hovořit o kontaminaci. Tento postup byl zvolen na základě dostupných dat pro pozadí.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Frakcionace

Publikace zaměřené na studium kontaminace silničního prachu, kde jsou analyzovány různé velikostní frakce, udávají rozdílné obsahy prvků vzhledem k jednotlivým frakcím. V práci [70], kde jsou shrnuty obsahy prvků dle velikostních frakcí z různých částí světa, jsou patrné vyšší obsahy studovaných prvků vzhledem k jemnější frakci. Na základě těchto zjištění byla v rámci této práce provedena frakcionace proséváním s cílem získat velikostní frakce: $<45\text{ }\mu\text{m}$, $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ a $63\text{--}125\text{ }\mu\text{m}$. Průměrné podíly jednotlivých velikostních frakcí v %, vůči celkové síťované hmotnosti (100 g), jsou uvedeny na obrázku 8. Z výsledků je patrné, že frakce analyzovaná v této části ($45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$) činila nejmenší podíl. Zastoupení jednotlivých frakcí ze všech vzorků je pak uvedeno v příloze č. 1. Z této je možné vyčíst, že podíl frakce $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$, stejně i dalších dvou, tedy $<45\text{ }\mu\text{m}$ a $63\text{--}125\text{ }\mu\text{m}$, se mezi jednotlivými vzorky značně lišil, což dokládají i hodnoty SD na obrázku 8. Největší část frakcionovaného silničního prachu tvořil podíl nad $125\text{ }\mu\text{m}$. Frakce $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$ byla analyzována z toho důvodu, že představuje střední velikost částic vzorků.



Obrázek 8: výsledky jímání velikostních frakcí.

4.2 Vyhodnocení kalibrace CRM

Prvním krokem při hodnocení výsledků analýzy vzorků silničního prachu bylo vyhodnocení kalibračních závislostí. Z měření odezev kalibračních roztoků CRM pro izotopy popsané v experimentální části byly za pomoci softwaru přístroje *MassHunter* sestaveny kalibrační závislosti a na základě nich byla provedena kvantifikace obsahů. Z měřených izotopů byly pro vyhodnocení vybrány následující: ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{89}Y , ^{95}Mo , ^{111}Cd , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{208}Pb . V tabulkách 3 a 4 jsou uvedeny výsledky externí kalibrace pomocí CRM pro jednotlivé prvky. Pro popis kalibrační závislosti slouží faktor korelace jednotlivých kalibračních bodů R, limit detekce LOD a limit kvantifikace LOQ. Jednotlivé body kalibrační závislosti byly zvoleny na základě předpokládaného obsahu prvků ve vzorcích, jež byly zjišťovány za pomoci orientačních měření. LOD byly pro stanovení dostačující a nastavená metodika umožnila díky LOQ kvantifikovat všechny uvedené prvky.

Tabulka 3: shrnutí parametrů kalibrace pro prvky považované za kontaminanty.

Prvek	R	LOD [mg/kg]	LOQ [mg/kg]
Cr	1.0000	0.17	0.57
Mn	0.9999	0.19	0.63
Ni	0.9999	0.096	0.32
Cu	0.9999	0.14	0.47
Zn	0.9949	2.4	7.99
As	0.9984	0.068	0.23
Mo	1.0000	0.035	0.12
Cd	0.9997	0.011	0.037
Pb	0.9999	0.037	0.123

Tabulka 4: shrnutí parametrů kalibrace pro prvky vzácných zemin.

Izotop	R	LOD [mg/kg]	LOQ [mg/kg]
Sc	0.9996	0.069	0.23
Y	0.9999	0.012	0.04
La	0.9998	0.0079	0.026
Ce	0.9998	0.022	0.073
Pr	0.9999	0.0057	0.019
Nd	1.0000	0.023	0.077
Sm	1.0000	0.015	0.05
Eu	0.9998	0.0072	0.024
Gd	1.0000	0.013	0.043
Tb	0.9999	0.002	0.0067
Dy	0.9998	0.00026	0.00087
Ho	0.9999	0.0026	0.0087
Er	0.9998	0.014	0.047
Tm	0.9999	0.012	0.04
Yb	0.9999	0.01	0.033
Lu	1.0000	0.024	0.08

4.3 Obsahy prvků ve vzorcích a jejich interpretace

Analýzou pomocí ICP–MS byly nejprve získány koncentrace studovaných prvků. Tyto byly následně přepočteny na obsahy daných prvků ve vzorcích. Obsahy prvků se základním statistickým zpracováním dle jednotlivých cest, jsou uvedeny v příloze č. 2.

Měřené prvky byly, pro potřeby interpretace výsledků, rozděleny do dvou skupin. První skupina je tvořena prvky, které mohou být považovány za kontaminanty, tedy: Pb, As, Cr, Mo, Ni, Cu, Zn, Cd a dále Mn. Tyto nazýváme kontaminanty proto, že se dostávají do životního prostředí díky lidské činnosti, a navíc jsou toxické. Mn je používán při hodnocení kontaminace jiných prvků pomocí indexů znečištění.

Druhá skupina analyzovaných prvků zahrnuje prvky vzácných zemin, souhrnně označované zkratkou REE (*rare earth elements*). Patří sem: Sc, Y, La a dalších 14 lanthanoidů. Jak je uvedeno v kapitole 2.1.3, jsou REE v zemské kůře zastoupené do značné míry rovnoměrně a vyskytují se společně. V Mongolsku se nacházejí jejich ložiska a lokality, kde jsou REE těženy [71].

4.3.1 Vyhodnocení cest pro kontaminanty

Pro zhodnocení možné kontaminace byly z prvků první skupiny (kontaminanty) vybrány: Cr, Cu, Zn, Pb a As. Zmiňované prvky byly zvoleny proto, že mohou být ukazateli znečištění v Ulánbátaru s přihlédnutím zejména k silniční dopravě. Budou posuzovány možné trendy, které buď potvrzují nebo naopak vyvracejí antropogenní kontaminaci. Komentovány budou průměrné obsahy zmíněných prvků v rámci jednotlivých cest.

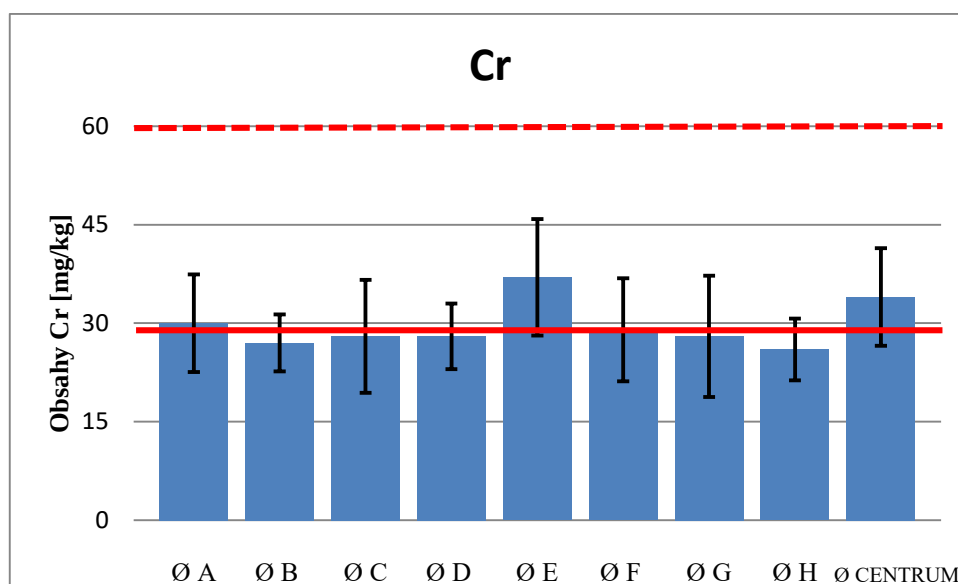
O kontaminaci lze hovořit v případě, kdy obsahy prvků jsou vyšší než geochemické pozadí nebo než hodnoty dané legislativou. Geochemické pozadí znamená takové obsahy prvků v konkrétní matici (hornina, půda, půdní prach) bez antropogenní složky. Pro určení geochemického pozadí mohou být použity různé způsoby. Obecným přístupem je srovnání s průměrným obsahem daného prvku v zemské kůře, který může být vyjádřen hodnotami UCC (*upper continental crust*), jak bylo použito k určení geochemického pozadí v publikaci [72]. Toto je však velmi málo vypovídající, protože zde není uvažována konkrétní lokalita ani hloubka v zemské kůře, jež geologické složení ovlivňuje. Pro určitou lokalitu mohou existovat hodnoty MPC (*maximum permissible concentration*) udávající nejvyšší přípustné obsahy jednotlivých prvků. Tento přístup byl použit v publikacích [73, 74], kde jsou hodnoty MPC pro Mongolsko užity ke stanovení kontaminace silničního prachu. Hodnoty MPC jsou převzaty z normy MNS 5850:2008 [75].

Pokud máme sadu vzorků, u které je cílem stanovit kontaminaci dané lokality, je možné si za geologické pozadí vzít hodnoty obsahů tam, kde uvažujeme nejvyšší vzdálenost od centra znečištění. Takto bylo postupováno i v této práci, za hodnotu geologického pozadí je brána průměrná hodnota obsahů ze vzorků C16–C19. Tyto jsou v rámci všech vzorků nejvíce vzdálené od centra Ulánbátaru (cca 20 km), jak je vyznačeno na obrázku 3. Cesta C navíc směřuje na sever od hlavního města Mongolska k zalesněné lokalitě blízko chráněného území, a proto zde existuje předpoklad nejnižší míry antropogenní kontaminace. Podobný přístup byl využit i v publikaci [73], kde bylo geochemické pozadí stanoveno ze tří lokalit v okolí Ulánbátaru. Hodnoty obsahů uvažované za geochemické pozadí v této práci a v publikaci [73] a dále dle [75] jsou porovnány v tabulce 5.

Tabulka 5: hodnoty geochemického pozadí a MPC v mg/kg.

prvek	Cr	Cu	Zn	As	Pb
pozadí C16–C19	28,1	14,2	67,8	5,9	13,2
pozadí dle článku [73]	16,2	11,7	46,7	8,6	14,7
hodnota MPC dle [75]	60	60	100	2	50

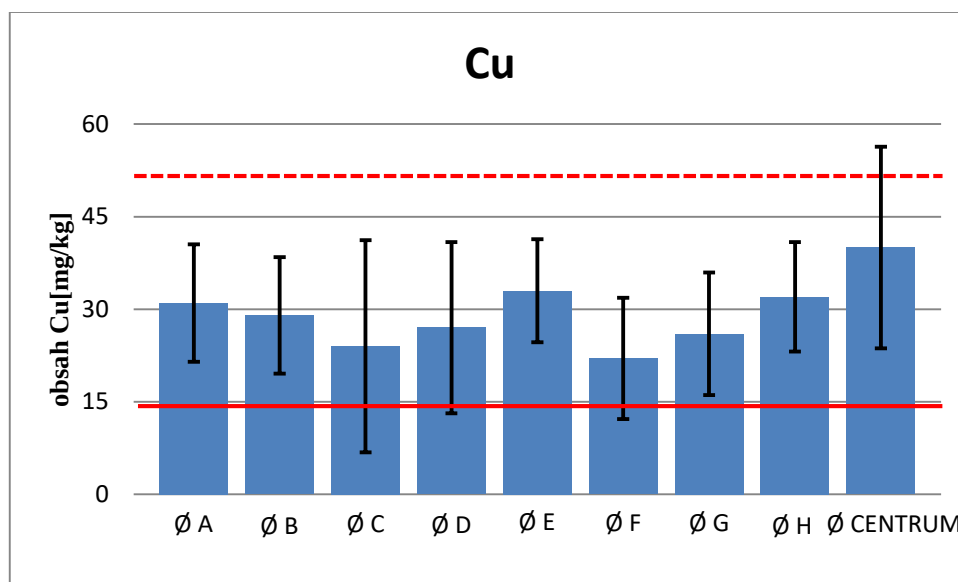
Následující grafy znázorňují průměrné obsahy daného prvku (mg/kg) v rámci cest, je zde vyznačena směrodatná odchylka (SD) pro každou sadu vzorků. Znázorněné hodnoty pozadí C16–C19 i hodnoty MPC slouží ke zjištění kontaminace. O té lze uvažovat jako o statisticky podložené, když je od průměru sady vzorků odečtena hodnota SD a tato je vyšší než pozadí. Jednotlivé body sice mohou být kontaminované, ale pokud není splněna tato podmínka, nelze hovořit o kontaminaci sady vzorků jako celku.



Obrázek 9: průměrné obsahy chromu v jednotlivých cestách včetně hodnot SD, hodnota geologického pozadí vyznačena plnou čarou, hodnota MPC čárkovaně.

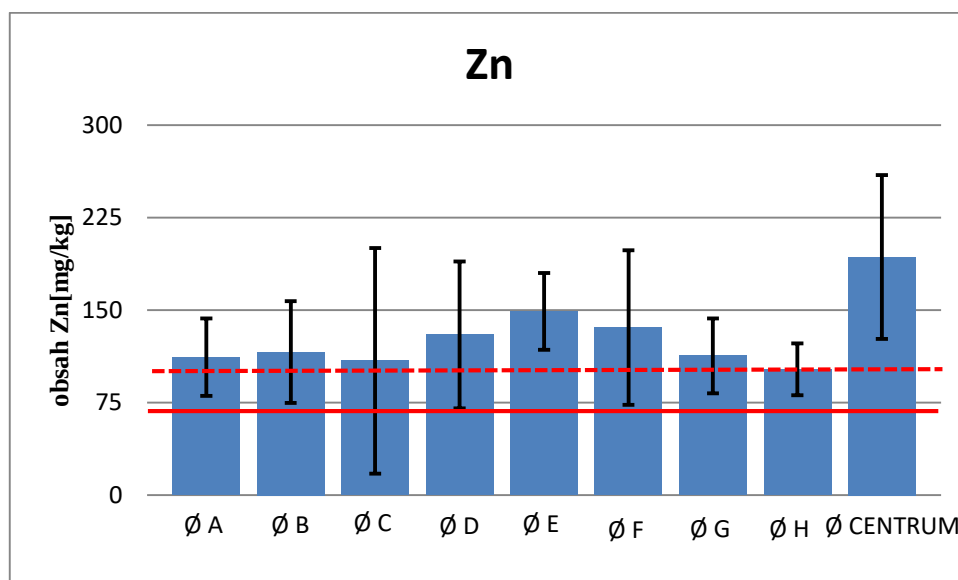
Z obrázku 9 je patrné, že průměrné hodnoty obsahů Cr jsou blízké hodnotám geologického pozadí (28 mg/kg). Vyšší než pozadí C16–C19 jsou hodnoty u sady A (30 mg/kg), E (37 mg/kg) a CENTRUM (34 mg/kg). To může souviset s faktem, že se oblasti E a CENTRUM nacházejí blízko sebe. Pouze v těchto třech lokalitách lze usuzovat na určité antropogenní obohacení, které však vzhledem k hodnotám SD není jisté. Zvýšený obsah chromu je spojován např. s jeho využitím do barviv, v kožedělném průmyslu či výrobě stavebních hmot. Na základě toho může být uvažována kontaminace jmenovanými zdroji s přihlédnutím k faktu, že v lokalitách

CENTRUM a E je vyšší hustota zalidnění a tedy i antropogenní činnosti. Nachází se zde zástavba tvořená výškovými budovami, které přispívají ke kumulaci znečištění. Při porovnání s hodnotami MPC dle [75] (60 mg/kg), které představují maximální přípustný obsah prvku dle mongolské normy, naopak nelze o kontaminaci hovořit.



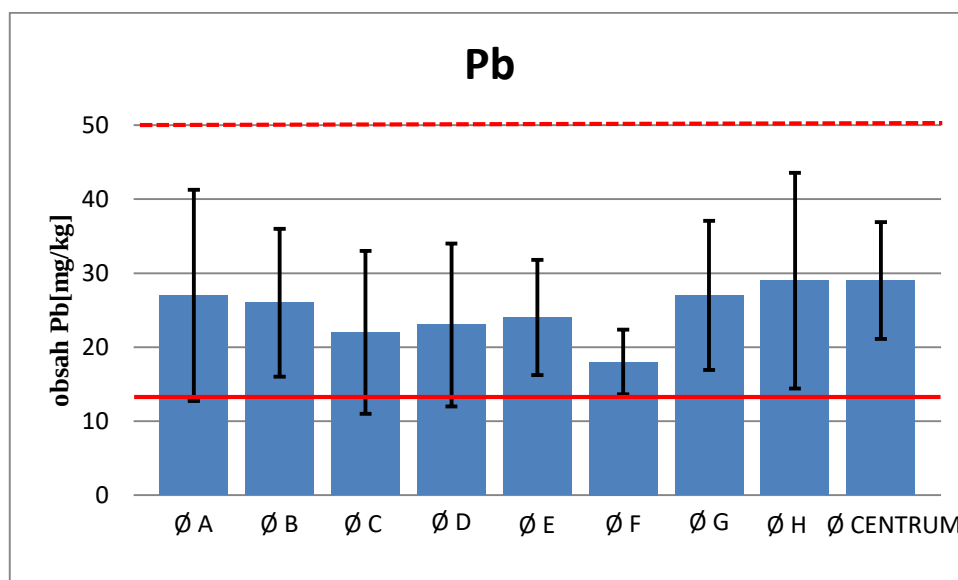
Obrázek 10: průměrné obsahy mědi v jednotlivých cestách včetně hodnot SD, hodnota geologického pozadí vyznačena plnou čarou, hodnota MPC čárkovaně.

Při pohledu na obsahy Cu (obr. 10) je vidět, že průměry ve všech cestách jsou vyšší než pozadí C16–C19 (14 mg/kg). Nejvyšší obsah v sadě vzorků CENTRUM (40 mg/kg) a druhý nejvyšší (33 mg/kg) zaujímá cesta E, která mapuje oblast dále od centra. Vzhledem k hodnotám SD je možné hovořit o kontaminaci na cestách A, B, E, G, H a CENTRUM. Z SD jsou patrné nejvyšší rozptyly v rámci cest C a D, které zahrnují nejvíce vzorků, nejdelší úsek silniční komunikace. Kontaminace může souviset s velmi širokým použitím mědi např. v elektronice či dopravě. Obohacení silničního prachu mědi z dopravy může být zapříčiněna abrazí brzdových destiček, jak je uvedeno v článku [72]. Porovnáním s MPC nelze o kontaminaci hovořit.



Obrázek 11: průměrné obsahy zinku v jednotlivých cestách včetně hodnot SD, hodnota geologického pozadí vyznačena plnou čarou, hodnota MPC čárkovaně.

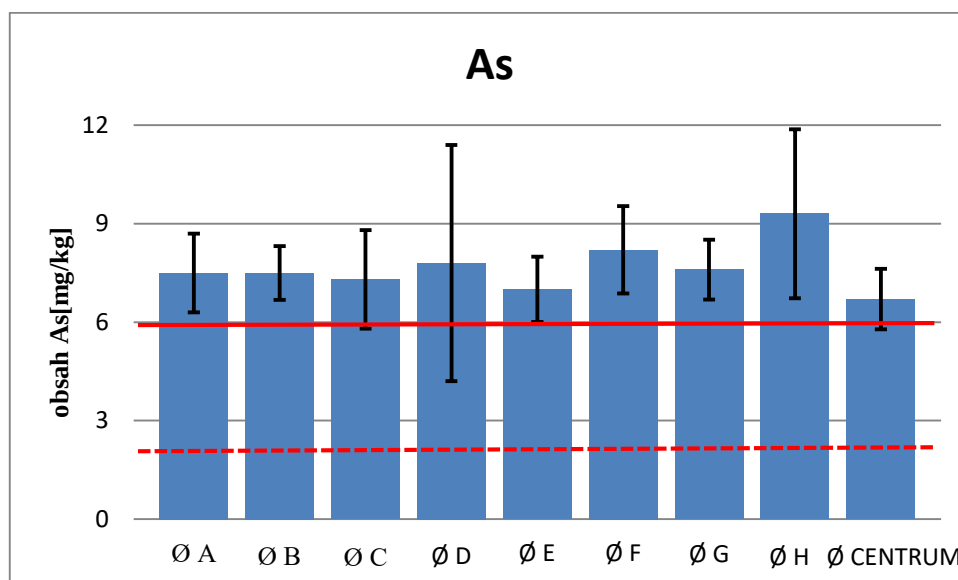
Podobné výsledky jako v případě Cu, poskytují také obsahy Zn (obr.11). Zde jsou průměrné hodnoty u všech cest vyšší než pozadí C16–C19 i MPC. Nejvyšší opět u sady CENTRUM (193 ± 66 mg/kg), následuje E (149 ± 31 mg/kg). Lze poukázat na rozdíl mezi obsahy v centru Ulánbátaru a v místech dále od centra. Při porovnání s pozadím C16–C19 lze hovořit o kontaminaci všech cest kromě C způsobenou rozsáhlým využitím tohoto kovu. Jako příklad lze uvést povrchovou úpravu plechů nebo i jiných materiálů, dále barvy a v neposlední řadě silniční dopravu (otěr pneumatik obsahující ZnO, ZnS) [76]. Dle srovnání s MPC jsou kontaminovány E a CENTRUM. Lze zmínit vysoký rozptyl hodnot u cesty C. Pokud vezmeme v potaz příspěvek ze silniční dopravy, ukazuje obrázek 11 na různou hustotu dopravy mezi jednotlivými cestami a zvláště v rámci cesty C.



Obrázek 12: průměrné obsahy olova v jednotlivých cestách včetně hodnot SD, hodnota geologického pozadí vyznačena plnou čarou, hodnota MPC čárkovaně.

Je zajímavé, že hodnota uvažovaná za geologické pozadí C16–C19 u Pb (13 mg/kg) přesně souhlasí s průměrnou hodnotou v zemské kůře dle [3]. Z obrázku 12 je vidět, že průměry ve všech cestách byly vyšší než pozadí C16–C19. Lze konstatovat kontaminaci u cest B, E, G a CENTRUM, u A, C, D a F to není zřejmé. Vysoké hodnoty SD mohou ukazovat na lokální zdroje znečištění. Podobně vysoký rozptyl je uveden i v publikaci [73]. V [72] se píše, že vozidla na olovnatý benzín byla v Mongolsku používána až do poloviny desátých let 21. století. Vzhledem k datu vzorkování pro tuto práci (léto 2016) je možné usuzovat na tento zdroj. Jiná publikace [73] uvádí, že hnědé uhlí spalované v Ulánbátaru má vysoký obsah Pb, které může být rovněž zodpovědné za obohacení olovem. Hodnoty MPC naopak předpoklad o kontaminaci vyvrací.

Porovnáním průměrných obsahů Pb ze všech vzorců z této práce (25 mg/kg) s [72], vzorkováno 2015 (45 mg/kg) nebo s publikací [73] (46 mg/kg), vzorkováno 2008, můžeme konstatovat nižší obsahy. Velké rozdíly jsou zejména při srovnání obsahů olova v centru, konkrétně: 29 mg/kg v této práci a 85 mg/kg dle [73]. Ta mohou naznačovat vývoj v silniční dopravě, kdy byl snižován podíl vozidel jezdících na olovnatý benzín.



Obrázek 13: průměrné obsahy arsenu v jednotlivých cestách včetně hodnot SD, hodnota geologického pozadí vyznačena plnou čarou, hodnota MPC čárkovaně.

Z obrázku 13 vyplývá při srovnání s MPC kontaminace všech cest, porovnáním s C16–C19 pak lze hovořit o kontaminaci u A, B, E, F, G a H. Oproti předešlým prvkům je zde nejnižší obsah v sadě CENTRUM. Hodnoty SD mají malý rozptyl výsledků, který ukazuje na rovnoměrné zastoupení As. Výjimku tvoří cesta D, kde je rozptyl dán zvýšenou koncentrací v jednom vzorku. Zde lze uvažovat buď na odlehlý výsledek či lokální kontaminaci. Nejvyšší obsah má cesta H, která mapuje obytnou lokalitu nazývanou „ger district“ (ger je tradiční mongolské obydlí) severozápadně od centra. Zde je topeno uhlím, a proto lze usuzovat na tento zdroj [72].

Pro posouzení závěrů o kontaminaci na základě průměrných hodnot bylo učiněno srovnání s výsledky publikací [72–74] v lokalitě Ulánbátar:

Tabulka 6: srovnání obsahů vybraných prvků v oblast Ulánbátar.

	Obsah prvku [mg/kg] včetně SD (pokud je známa)				
Prvek [mg/kg]	Cr	Cu	Zn	Pb	As
Tato práce	30±3	28±5	120±27	25±3	7,7±0,7
[72]	30±13	21±10	116±46	45±32	9,4±4
[73]	33±3	22±1	120±10	46±6	11±0,3
[74]	17	–	106	43	28

Z tabulky je patrné, že mezi hodnotami nejsou řádové rozdíly. Nejnižší rozptyl hodnot je u Zn a Cu. V předchozím textu byl učiněn komentář k naměřeným hodnotám v rámci průměrů jednotlivých cest za účelem posouzení kontaminace a bylo provedeno srovnání s publikacemi,

v nichž byla studována stejná lokalita. Dále budou porovnány výsledky podobných vědeckých prací z různých částí světa. Při studiu silničního prachu bývají často srovnávány obsahy prvků dle velikosti částic a až na určité výjimky platí, že menší velikostní frakce poskytují vyšší obsahy. Tabulka 7 níže ukazuje takové srovnání z obytných oblastí různých částí světa, shrnuté dle [70]. U lokality je uveden rok vzorkování. Ve většině jsou uvedeny frakce blízko 50 μm , přičemž přesné frakce jako v případě této práce (45–63 μm) jsou těžko k nalezení.

Tabulka 7: srovnání obsahu prvků v silničním prachu z různých oblastí světa, obsahy prvků uvedeny v mg/kg.

Lokalita, rok	Velikost částic	Cu	Zn	Pb	As
Tato práce, Ulánbátar, 2016	45–63 μm	29	129	25	7.7
Argentina, 2010 [77]	50–75 μm	281	635	235	4.6
Španělsko, 2010	<63 μm	124	630	350	–
Malajsie, 2013	<63 μm	84	394	88	–
Skotsko, 2000 [78]	<63 μm	500	1070	1265	–
Čína, 2001	63–80 μm	88	286	141	12
Korea, 2006	<75 μm	345	1271	223	–
Káhira, Egypt 2012	<125 μm	–	435	163	1.6
Polsko, 2016	20–56 μm	353	2267	743	–

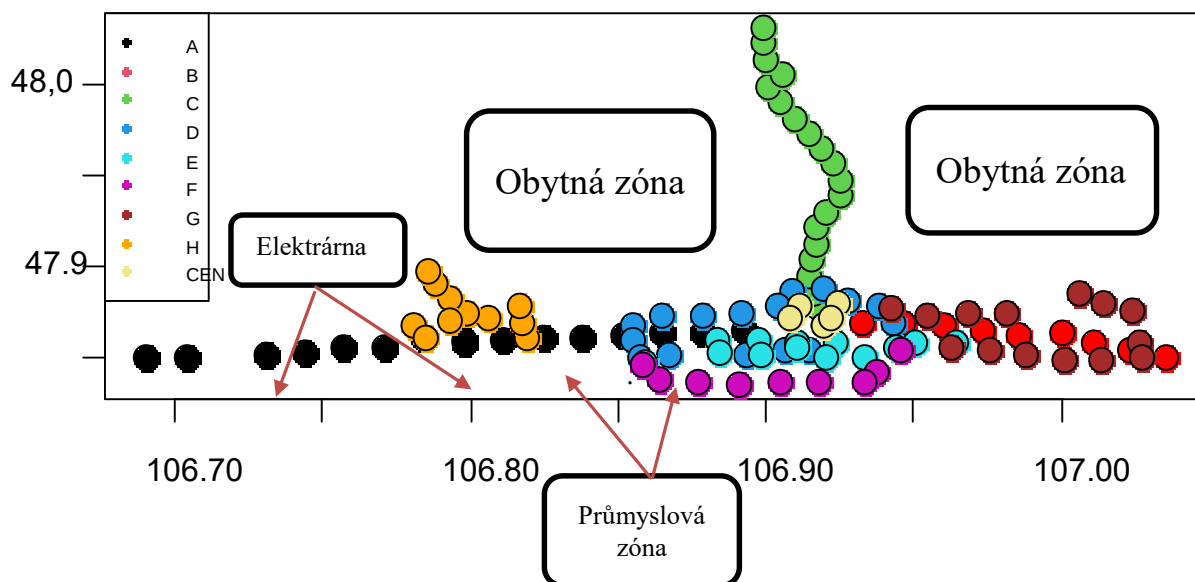
Při pohledu na tabulku vidíme, že obsahy v této práci jsou až na výjimku arsenu nejnižší. Výsledky jsou ovlivněny geologií konkrétní lokality. Práce [77] studuje lokalitu Buenos Aires a obohacení mědi je zde vysvětleno opotřebením brzd, u zinku je to otěr gumy z pneumatik. V případě olova je uvedeno, že se snižujícím se podílem olovnatého benzínu se hlavním zdrojem z dopravy stává opotřebení brzdových kotoučů. Nízké hodnoty pro arsen jsou spojovány s faktem, že v okolí Buenos Aires (250 km) není větší zdroj ze spalování uhlí. Jeho antropogenní obohacení je spojováno s přítomností As ve slitinách.

Publikace [78] zkoumá silniční prach ve skotském městě Aberdeen přímo z vozovky. Tímto se dají vysvětlit vysoké koncentrace uvedených prvků (v rámci tabulky 7 nejvyšší). Jako zdroj je uvedena doprava podobně jako v případě [77]. Oba články potvrzují vyšší obsahy v jemnějších frakcích.

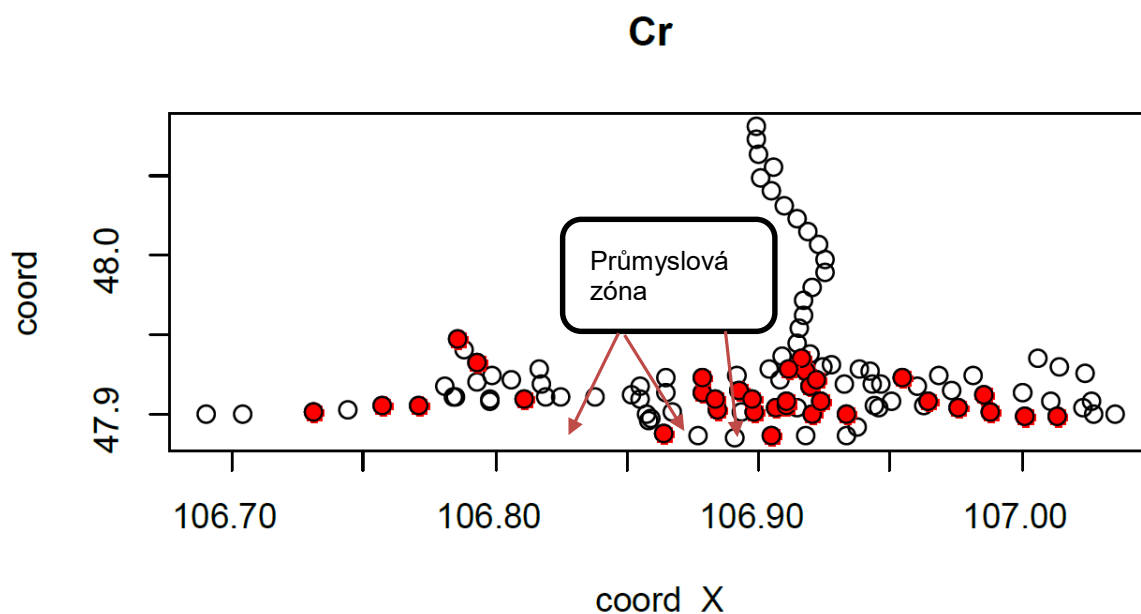
Jako nejvýznamnější zdroje znečištění v hlavním městě Mongolska je považováno spalování fosilních paliv (uhlí), průmysl a doprava [72–74, 79]. Všechny zmíněné zdroje mohou vést ke kontaminaci diskutovanými prvky. Míra znečištění ze spalování uhlí souvisí s faktem, že průměrná teplota v Ulánbátaru je přibližně 6 měsíců v roce hluboko pod nulou [80] a topná sezóna trvá kromě léta celý rok. Pokud bychom chtěli přesněji určit zdroj kontaminace, bylo by třeba udělat i jiné analýzy, které mohou ukázat na konkrétní ze zmíněných zdrojů. Prvky: Cu, Zn a Pb jsou spojovány se silniční dopravou, se spalováním uhlí pak rovněž Pb a dále As. Na původ ze spalování uhlí může ukazovat např. zvýšený obsah PAH (polycyklické aromatické uhlovodíky), z dalších prvků např. rtuť. Na znečištění silniční dopravou opět PAH (otěry pneumatik, asfalt) a ropné látky. Zde by se daly provést analýzy na zmiňované látky: pro PAH chromatografickými metodami a pro ropné látky C10–C40 pomocí plynové chromatografie s plamenovou ionizační detekcí GC/FID. Taková stanovení mohou původ z dopravy a spalování uhlí potvrdit. Obdobné analýzy organických kontaminantů byly provedeny spolu s anorganickou např. v publikaci [81].

4.3.2 Hodnocení prostorové distribuce pro kontaminanty

V diskuzi v předchozí části byly srovnány jednotlivé cesty mezi sebou a hodnoty SD ukázaly na rozptýl hodnot, avšak z tohoto zpracování nelze určit, zda je u jednotlivých cest možné pozorovat nějaký trend. K tomu, aby bylo možné spojit např. hustotu dopravy v Ulánbátaru [82] s obsahy prvků, bylo použito zhodnocení prostorové distribuce všech vzorků, jak je popsáno v experimentální části. Červené body tedy mohou znamenat pravděpodobnou antropogenní kontaminaci, kde budou dále diskutovány možné zdroje v návaznosti na předešlou diskusi a rovněž trendy v rámci cest. Obrázek 14 na další straně zobrazuje mapu vzorkované oblasti.

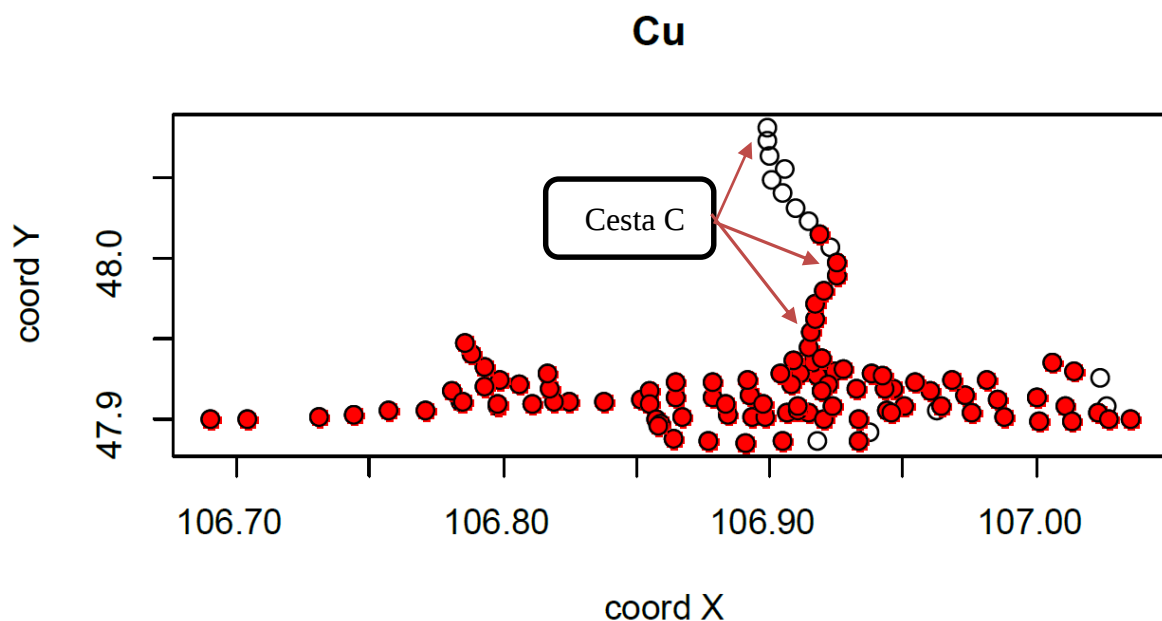


Obrázek 14: znázornění vzorkované lokality, na ose x vynesena zeměpisná šířka, na ose y zeměpisná délka. Jednotlivé funkční zóny schematicky vyznačeny.



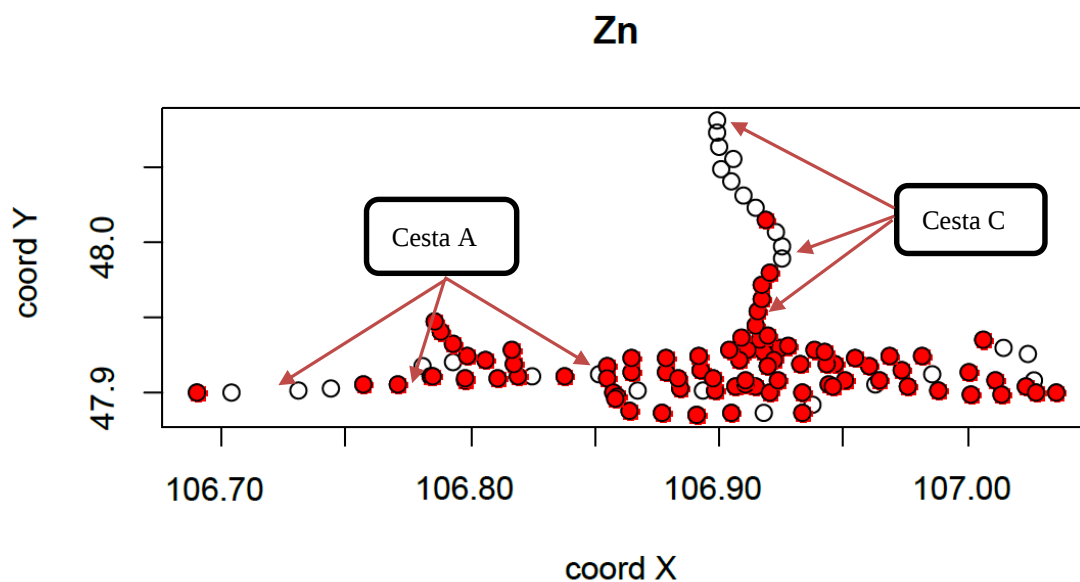
Obrázek 15: distribuce Cr ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem jsou označeny červeně.

Z obrázku 15 je patrné, že vzorky v blízkosti centra mají zvýšený obsah Cr, který může být daný antropogenním vlivem. Je zde shoda s obrázkem 9, která potvrzuje předpoklad o intenzivnější antropogenní činnosti a vyšší míry akumulace, zapříčiněnou přítomností výškových budov v centru Ulánbátaru. Průmyslové zdroje chromu jako jsou kožedělný průmysl a průmysl stavebních hmot se nacházejí v industriální zóně jihozápadně od centra [83]. Zde však dle užití metodiky není kontaminace zaznamenána.



Obrázek 16: distribuce Cu ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem jsou označeny červeně.

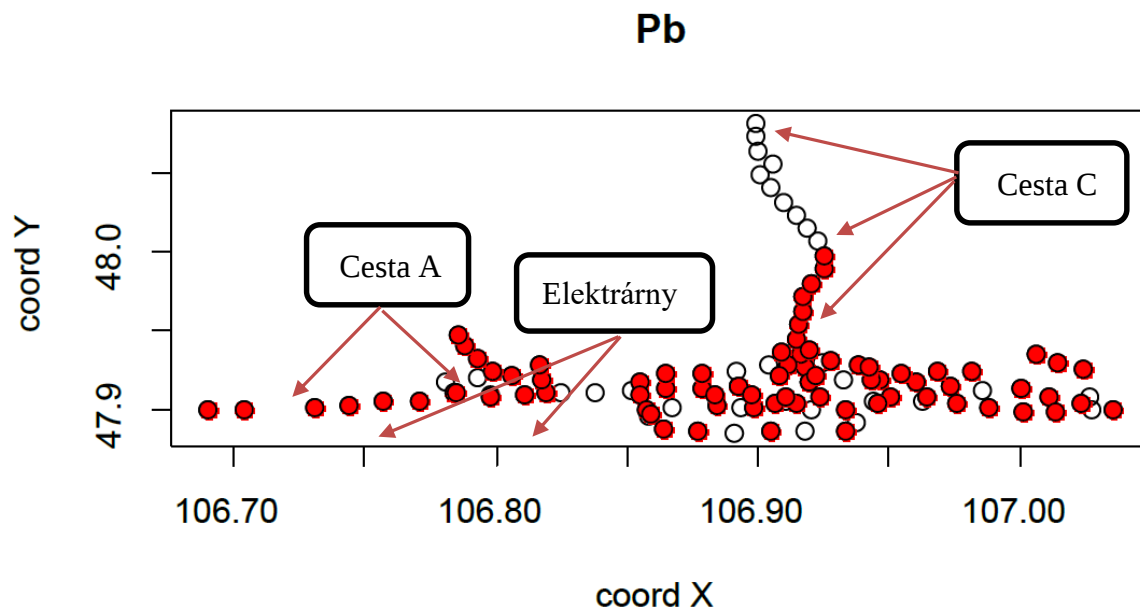
Obsahy mědi na obrázku 16 jsou, proti zprůměrovaným vzorkům pozadí, zvýšené ve většině odběrových míst a je zde patrný sestupný trend u cesty C. Na základě užití metodiky však není možné poukázat na rozdíl mezi centrem a periferií u dalších cest právě díky zvýšeným hodnotám.



Obrázek 17: distribuce Zn ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem jsou označeny červeně.

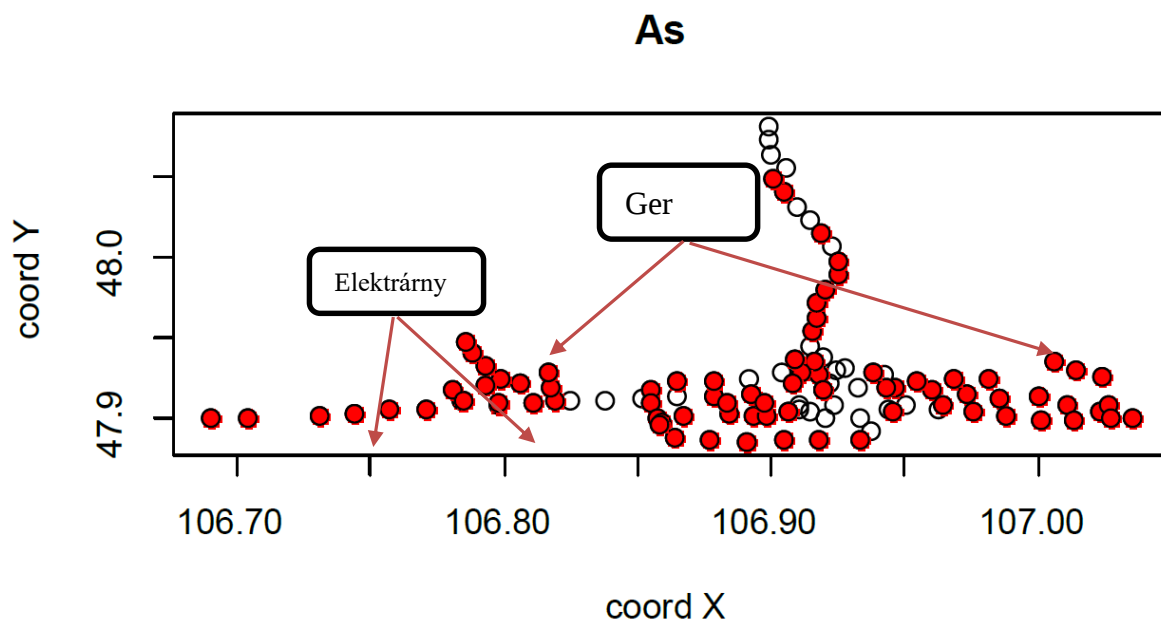
Prostorová distribuce obsahů Zn na obrázku 17 vykazuje určitý sestupný trend od centra dále, který můžeme pozorovat na nejdelších cestách A a C. U cesty C je potvrzen vysoký rozptyl hodnot, jak je patrné z obrázku 11. Tím je potvrzen vyšší obsah zinku v místech s vyšší hustotou

dopravy, jak uvádí [82, 84]. Konkrétní zdroj může být otěr pneumatik, ale také např. pozinkované plechy (sloupy pouličního osvětlení) [77].



Obrázek 18: distribuce Pb ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem jsou označeny červeně.

Při pohledu na obrázek 18 lze pozorovat sestupný trend u cesty C. U ostatních cest nelze dle metodiky +2s najít žádný jasný trend. Druhá nejdelší cesta A, která vede západně od centra Ulánbátaru, má všechny hodnoty zvýšené a můžeme ji považovat za liniový zdroj znečištění pro olovo. Míra znečištění může souviset s tím, že se jižně od cesty A nachází uhelná elektrárna (obrázek 14). Obrázky 15–17 jsou do značné míry podobné a to především v sestupném obsahu cesty C. To může ukazovat na společný původ Cu, Zn a Pb ze silniční dopravy, jak uvádí např. [84–85].



Obrázek 19: distribuce As ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem označeny červeně.

Pokud zhodnotíme prostorovou distribuci arsenu, tak tato částečně odporuje trendu, který můžeme pozorovat u předchozích prvků (Cr, Zn, Cu, Pb), tedy že jejich obsah klesá od centra k periférii. Tento sestupný trend lze pozorovat opět pouze u cesty C. Antropogenní kontaminace tímto prvkem bývá často spojována se spalováním uhlí, což potvrzují i závěry publikací [73–74]. Podél cest A, B a H se nacházejí obydlí *ger*, která jsou během dlouhé topné sezóny vytápěna uhlím. Dále je nutné vzít v potaz i emise As z tepelných elektráren spalujících uhlí. Ty se nacházejí západně od středu Ulánbátaru (možný vliv na zvýšené hodnoty A, F, H).

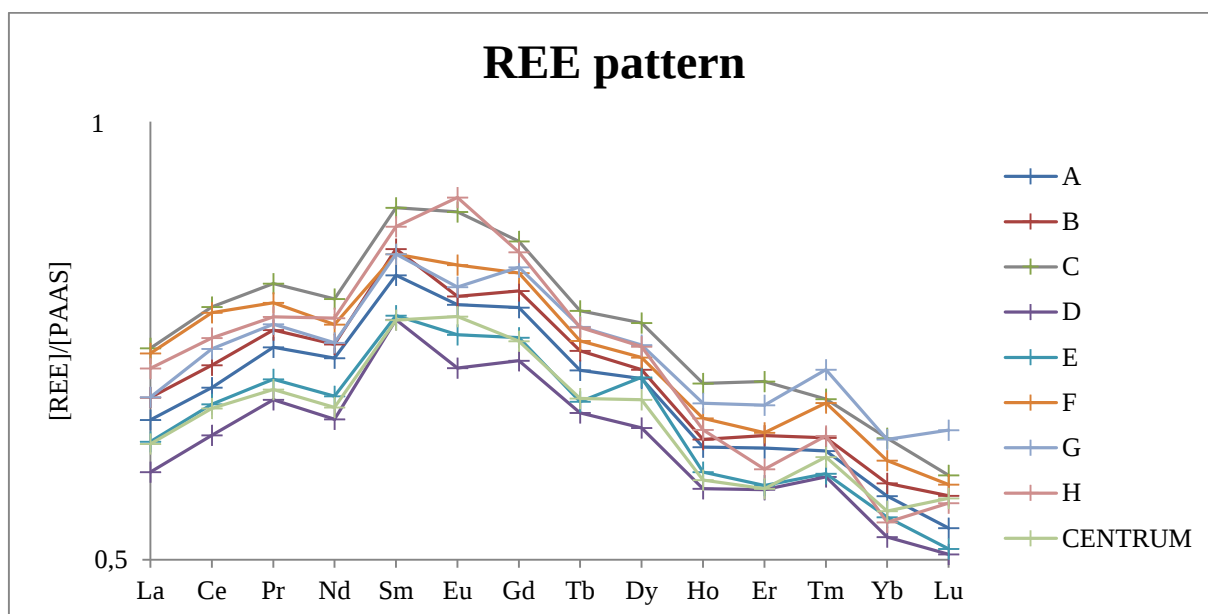
4.3.3 Vyhodnocení obsahů REE

V příloze č. 3 jsou shrnuty obsahy pro prvky vzácných zemin skandium, yttrium a lanthanoidy. Tyto prvky byly do měření zahrnuty i proto, že se v Mongolsku nacházejí jejich ložiska a těží se zde. Dalším důvodem je ověřit rovnoměrné zastoupení v zemské kůře a možnost použít hodnoty Sc či La k hodnocení kontaminace. Při pohledu na rozptyly hodnot u REE a kontaminantů, můžeme pozorovat, že REE mají většinou méně odlehle výsledky než kontaminanty, což potvrzují hodnoty SD. Pokud porovnáme hodnoty geologického pozadí z tabulky C16–C19 s průměry jednotlivých cest, nemůžeme konstatovat žádnou výraznou akumulaci. Pro ověření případného obohacení obsahů REE byly obsahy získané v této práci porovnány s hodnotami dle [3].

Tabulka 8: srovnání obsahů REE s hodnotami z [3].

Prvek	Obsahy REE [mg/kg]	
	Tato práce	Hodnoty dle [3]
Sc	6,9	25
Y	19	31
La	27	35
Ce	59	66
Pr	6,8	9,1
Nd	26	40
Sm	4,8	7
Eu	0,96	2,1
Gd	3,9	6,1
Tb	0,58	1,2
Dy	2,6	4,5
Ho	0,67	1,4
Er	1,9	3,5
Tm	0,29	0,5
Yb	1,7	3,1
Lu	0,27	0,8

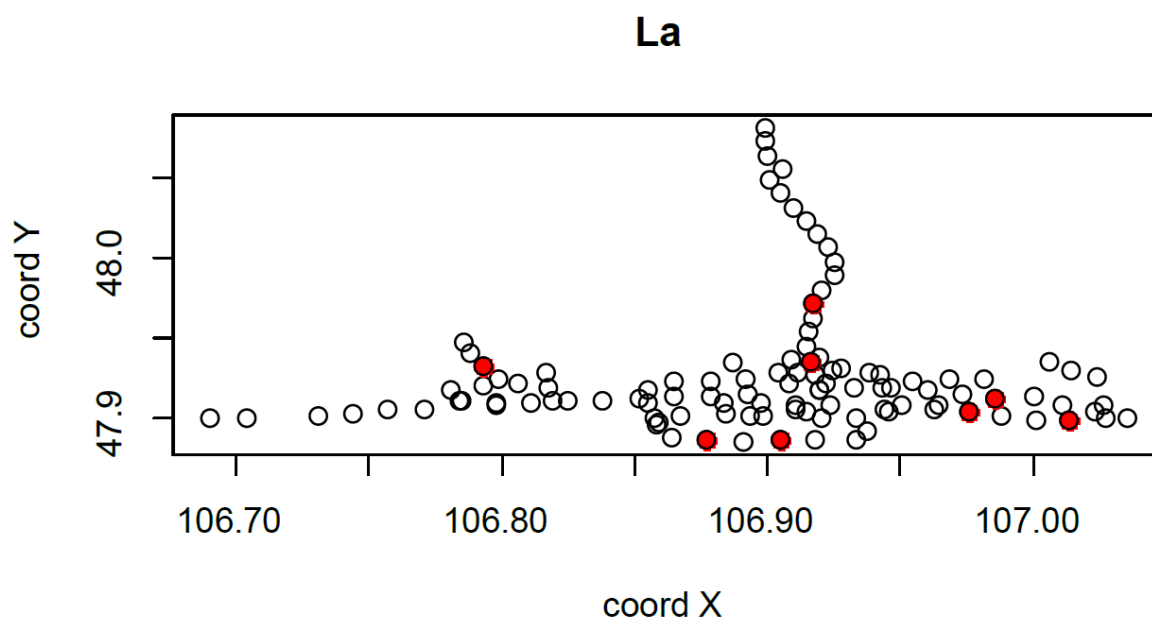
Z tabulky 8 je zřejmé, že všechny obsahy REE analyzované v této práci jsou nižší než jejich průměrné obsahy v zemské kůře dle [3]. Obsah některých prvků se udávanému průměru v zemské kůře blížil (La, Ce), zatímco u jiných (Sc, Lu) se nacházel výrazně pod touto hodnotou. Dle tohoto srovnání nebylo shledáno obohacení vzorků REE. Jinou možností je porovnat obsahy REE se standardy PAAS (*Post Archean Australian Shale*) [86]. Tyto jsou vyjádřeny jako zprůměrovaná hodnota obsahu REE vzorků australských sedimentů a jsou považovány za „*REE pattern*“ sloužící jako určitý standard pro posouzení obsahu REE. Takto je zastoupení REE shrnuto na obrázku 20, kdy jsou výsledky pro jednotlivé cesty proloženy do jednoho grafu.



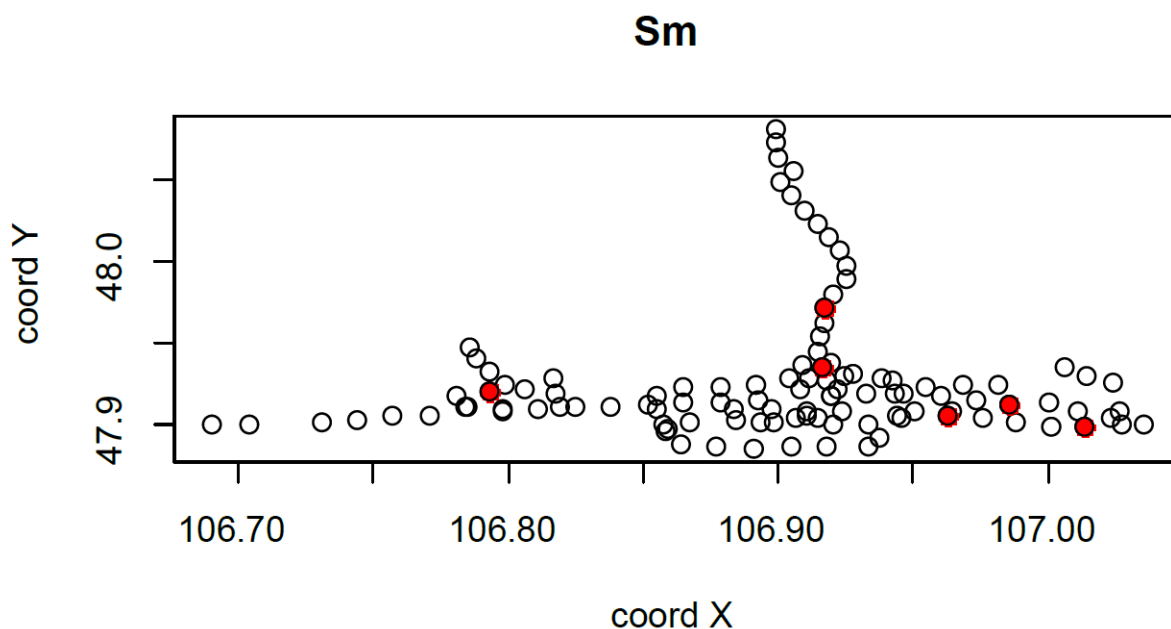
Obrázek 20: REE pattern pro 14 lanthanoidů, každá čára představuje 1 cestu.

Z obrázku 20 je patrné, že všechny hodnoty poměru: obsah daného prvku/hodnota PAAS jsou nižší než 1. Z obrázku lze dále vidět, že jednotlivé křivky do značné míry kopírují svůj tvar a mírně zvýšené jsou středně těžké zeminy představující Sm, Eu a Gd, zejména u cest C a F. Komentovaný graf dále potvrzuje fakt společného a rovnoměrného výskytu diskutovaných prvků.

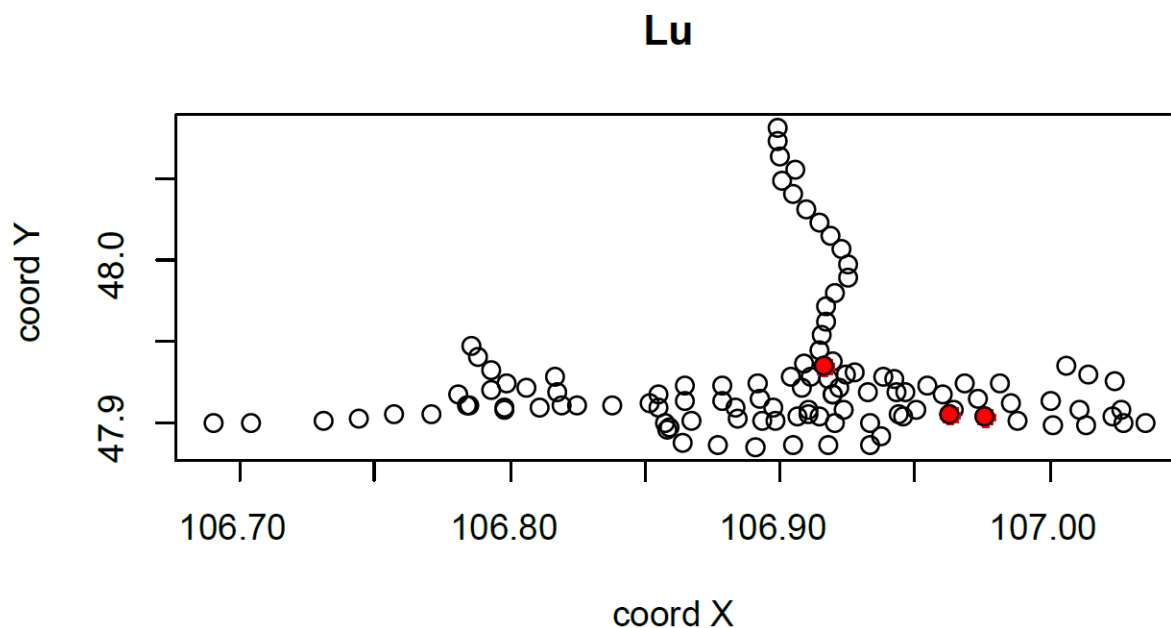
4.3.4 Vyhodnocení prostorové distribuce pro REE



Obrázek 21: distribuce La ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem jsou označeny červeně.



Obrázek 22: distribuce Sm ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem jsou označeny červeně.



Obrázek 23: distribuce Lu ve studované lokalitě, vzorky s vyšším obsahem jsou označeny červeně.

Při pohledu na obrázky 21–23 a jejich srovnání je možné konstatovat pouze nízký počet zvýšených hodnot o +2SD proti pozadí C16–C19, a to konkrétně: 8 pro La, 6 pro Sm a pouze 3 pro Lu. Dále zde nelze najít jakýkoliv patrný trend, který by mohl ukazovat na zvýšené obsahy REE jako v případě kontaminantů. Centrum Ulánbátaru nevykazuje jako celek zvýšené hodnoty proti periferiím a vzorkovací místa se zvýšeným obsahem REE jsou izolovaná. Některé body sice mají zvýšený obsah zmiňovaných REE společný, nicméně se bude jednat nejspíše o odlehlé výsledky vzhledem k celé sadě 113 vzorků. Na základě trojího porovnání (geochemické pozadí pro tuto práci, průměrný obsah v zemské kůře a hodnoty PAAS) nelze v případě REE mluvit

o obohacení jejich obsahu ve vzorcích. Je však nutné v této diskusi zmínit, že použitým rozkladem lučavkou královskou nebylo dosaženo úplného rozkladu matrice. V patronách mikrovlnného zařízení vždy zbyl nerozložený silikátový zbytek, který mohl mimo jiné obsahovat i určité množství REE.

5 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce se zabývá studiem kontaminace silničního prachu v hlavním městě Mongolska, Ulánbátaru, pomocí metod prvkové analýzy, konkrétně ICP hmotnostní spektrometrie.

Z prvků označovaných jako kontaminanty (As, Pb, Cr, Mo, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd) byly pro hodnocení kontaminace vybrány: Cr, Cu, Zn, As a Pb. U nich byl hodnocen obsah ve studovaném silničním prachu jednak v rámci sad vzorků představujících jednotlivé cesty a potom i ve všech vzorcích vůči hodnotám geochemického pozadí. Zde byly u všech těchto prvků patrné zvýšené hodnoty v centru Ulánbátaru, což ukazuje na antropogenní činnost. U chromu nebyl identifikován jasný zdroj kontaminace, zatímco u zinku a mědi byly zvýšené hodnoty přisouzeny silniční dopravě. V případě olova jsou možnými zdroji zvýšeného obsahu jak doprava, tak i spalování uhlí, jemuž je připisována rovněž kontaminace arzenem. Pro přesnější identifikaci zdroje kontaminace, tedy doprava vs. spalování uhlí, mohou sloužit další analýzy polutantů typických pro tyto zdroje, kterými jsou např. PAH a rtuť pro uhlí, ropné látky a PAH pro dopravu.

Pro zhodnocení obsahu REE bylo zvoleno srovnání získaných hodnot jednak s průměrnými hodnotami obsahů v zemské kůře dle [3] a dále grafu „*REE pattern*“. Ani v jednom případě nebyly tyto standardizované hodnoty překročeny a nebylo tedy shledáno obohacení. Podobně jako v případě kontaminantů byly z analyzovaných REE vybrány tři prvky: La, Sm a Lu a bylo provedeno vyhodnocení obsahů těchto prvků v rámci všech vzorků. Vzhledem k nízkému počtu vzorků se zvýšeným obsahem vybraných REE a jejich rozložení nevykazující žádný jasný trend nebylo možné konstatovat antropogenní vliv.

Studium kontaminace silničního prachu patří v dnešní době mezi exponované oblasti zájmu na poli geochemie a tomuto tématu je věnována řada publikací včetně Mongolska zahrnující i hlavní město Ulánbátar. Přínos této práce může být spatřován jednak ve velkém množství vzorků proti ostatním publikacím (celkem 113), dále potom v systematickosti vzorkování. Rovněž zahrnutí REE a srovnání s hodnotami PAAS v „*REE pattern*“ není při studiu silničního prachu běžné.

6 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] TOMÁŠEK, Milan. *Půdy České republiky*. 3. vyd. Praha: Česká geologická služba, 2003. ISBN 80-707-5607-1.
- [2] PAVLŮ, Lenka. *Základy pedologie a ochrany půdy*. První. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2018. ISBN 978-80-213-2876-1.
- [3] GREENWOOD, N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [4] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Vydání první. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- [5] JURŠÍK, František. *Anorganická chemie kovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-708-0504-8.
- [6] TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: VŠCHT, 1991. ISBN 80-851-1339-2.
- [7] LI, Qian, Hongguang CHENG, Tan ZHOU, Chunye LIN a Shu GUO. The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990–2009. *Atmospheric Environment*. 2012, **60**, 1-8. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2012.06.025
- [8] JAISHANKAR, Monisha, Tenzin TSETEN, Naresh ANBALAGAN, Blessy MATHEW a Krishnamurthy BEEREGOWDA. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014, **7**(2), 60-72. ISSN 1337-9569. Dostupné z: doi:10.2478/intox-2014-0009
- [9] TCHOUNWOU, Paul, Clement YEDJOU, Anita PATLOLLA a Dwayne SUTTON. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. Basel: Springer Basel, 2012, 133-164. Experientia Supplementum. ISBN 978-3-7643-8339-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [10] NORDBERG, Gunnar, Bruce FOWLER, Monica NORDBERG a Lars FRIBERG. *Handbook on the toxicology of metals*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-12-369413-3.
- [11] SÖHNEL, Otakar. *Průmyslové technologie III*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně, 1999. ISBN 80-704-4278-6.

- [12] HAGAROVÁ, Ingrid. Špeciácia arsénu vo vodách s využitím techník AAS. In: *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2007, s. 767-775. ISSN 0009-2770.
- [13] PECHOVÁ, Alena a Jaroslava VÁVROVÁ. Arsen. In: [Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/) [online]. Praha [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds4/hypertext/AJCDH.htm
- [14] NIELSEN, Forrest H. Nutritional requirements for boron, silicon, vanadium, nickel, and arsenic: current knowledge and speculation. *The FASEB Journal*. 1991, 5(12), 2661-2667. ISSN 0892-6638. Dostupné z: doi:10.1096/fasebj.5.12.1916090
- [15] WOLFE-SIMON, Felisa, Paul DAVIES a Ariel ANBAR. Did nature also choose arsenic?. *International Journal of Astrobiology*. 2009, 8(2), 69-74. ISSN 1473-5504. Dostupné z: doi:10.1017/S1473550408004394
- [16] FILIPI, Robert, Karel NESMĚRÁK, Marian RUCKI, Zdeněk ROTH, Iveta HANZLÍKOVÁ a Miloš TICHÝ. Akutní toxicita prvků vzácných zemin a jejich sloučenin. In: *Chemické listy*. Praha, 2007. ISBN 0009-2770. ISSN 0009-2770.
- [17] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin : koroze cementu*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-7080-225-1.
- [18] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. V Brně: Vutium, 2011. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [19] HUANG, Shun-hong, Bing PENG, Zhi-hui YANG, Li-yuan CHAI, You-ze XU a Chang-qing SU. Spatial distribution of chromium in soils contaminated by chromium-containing slag. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, 19(3), 756-764. ISSN 10036326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(08)60346-5
- [20] PECHOVÁ, Alena, Jaroslava VÁVROVÁ a Antonín KAZDA. Chrom. In: [Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/) [online]. Praha [cit. 2021-08-04]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds3/hypertext/AJEFM.htm
- [21] DAYAN, A a A PAINE. *Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000*. 2001, 20(9), 439-451. ISSN 0960-3271. Dostupné z: doi:10.1191/096032701682693062
- [22] BATTOGTOKH, Batbold, Jae LEE a Nam WOO. Contamination of water and soil by the Erdenet copper–molybdenum mine in Mongolia. *Environmental Earth Sciences*. 2014, 71(8), 3363-3374. ISSN 1866-6280. Dostupné z: doi:10.1007/s12665-013-2727-y

- [23] FRASCOLI, Francesca a Karen HUDSON-EDWARDS. Geochemistry, Mineralogy and Microbiology of Molybdenum in Mining-Affected Environments. *Minerals*. 2018, **8**(2). ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min8020042
- [24] Molybden. In: [Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/) [online]. Praha [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/hypertext/200820/hypertext/_ABS_KOMP_MO.htm
- [25] MENDEL, R. R. Biology of the molybdenum cofactor. *Journal of Experimental Botany*. 2007, **58**(9), 2289-2296. ISSN 0022-0957. Dostupné z: doi:10.1093/jxb/erm024
- [26] *Surovinové zdroje České republiky: nerostné suroviny*. Praha: Ministerstvo životního prostředí České republiky, 2012. ISBN 978-80-7075-804-5.
- [27] ŽÁČEK, Ladislav. *Technologie úpravy vody*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 1998. ISBN 80-214-1257-7.
- [28] HOSKOVCOVÁ, Monika a Romana JELÍNKOVÁ. *Analytická chemie - kvalitativní a kvantitativní chemické metody*. Vydání: první. Brno: Univerzita obrany, 2021. ISBN 978-80-7582-424-0.
- [29] GILLISPIE, Elizabeth, Robert AUSTIN, Nelson RIVERA et al. *Soil Weathering as an Engine for Manganese Contamination of Well Water*. 2016, **50**(18), 9963-9971. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b01686
- [30] KOVÁČIK, Jozef, Dagmar ŠTĚRBOVÁ, Petr BABULA, Pavel ŠVEC a Josef HEDBAVNY. Toxicity of Naturally-Contaminated Manganese Soil to Selected Crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2014, **62**(29), 7287-7296. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf5010176
- [31] PECHOVÁ, Alena, Jaroslava VÁVROVÁ a Antonín KAZDA. Mangan. In: [Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/) [online]. Praha [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds4/hypertext/AJCDD.htm
- [32] CROSSGROVE, Janelle a Wei ZHENG. Manganese toxicity upon overexposure. *NMR in Biomedicine*. 2004, **17**(8), 544-553. ISSN 0952-3480. Dostupné z: doi:10.1002/nbm.931
- [33] ZIMA, Stanislav a Oldřich SYNEK. *Anorganická a bioanorganická chemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1986.
- [34] KEHL-FIE, Thomas a Eric SKAAR. Nutritional immunity beyond iron: a role for manganese and zinc. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2010, **14**(2), 218-224. ISSN 13675931. Dostupné z: doi:10.1016/j.cbpa.2009.11.008

- [35] YAHAYA AHMED IYAKA. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. *Scientific Research and Essays*. 2011, **6**(33). ISSN 19922248. Dostupné z: doi:10.5897/SREX11.035
- [36] PECHOVÁ, Alena a Jaroslava VÁVROVÁ. Nikl. In: [Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/) [online]. Praha [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS3/hypertext/JVANK.htm
- [37] MARONEY, Michael a Stefano CIURLI. Bioinorganic Chemistry of Nickel. *Inorganics*. 2019, **7**(11). ISSN 2304-6740. Dostupné z: doi:10.3390/inorganics7110131
- [38] PECHOVÁ, Alena, Jaroslava VÁVROVÁ, Antonín KAZDA a Antonín JABOR. Měď. In: [Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/) [online]. Praha [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds4/hypertext/AJBGD.htm
- [39] FESTA, Richard a Dennis THIELE. Copper: An essential metal in biology. *Current Biology*. 2011, **21**(21), 877-883. ISSN 09609822. Dostupné z: doi:10.1016/j.cub.2011.09.040
- [40] MALMSTRÖM, Bo a Johan LECKNER. The chemical biology of copper. *Current Opinion in Chemical Biology*. 1998, **2**(2), 286-292. ISSN 13675931. Dostupné z: doi:10.1016/S1367-5931(98)80071-9
- [41] HARRIS, Z a J GITLIN. Genetic and molecular basis for copper toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 1996, **63**(5), 836-841. ISSN 0002-9165. Dostupné z: doi:10.1093/ajcn/63.5.836
- [42] ZIETZ, B, H DIETER, M LAKOMEK, H SCHNEIDER, B KESLERGAEDTKE a H DUNKELBERG. Epidemiological investigation on chronic copper toxicity to children exposed via the public drinking water supply. *The Science of The Total Environment*. 2003, **302**(1-3), 127-144. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(02)00399-6
- [43] TANNER, M S. Role of copper in Indian childhood cirrhosis. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 1998, **67**(5), 1074-1081. ISSN 0002-9165. Dostupné z: doi:10.1093/ajcn/67.5.1074S
- [44] ROSYPAL, Stanislav. *Úvod do molekulární biologie*. 3. inovované vyd. Brno: Rosypal Stanislav, 1998. ISBN 80-902-5620-1.

- [45] PECHOVÁ, Alena a Jaroslava VÁVROVÁ. Zinek. In: *Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/* [online]. Praha [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds3/hypertext/AJBGC.htm
- [46] PLUM, Laura, Lothar RINK a Hajo HAASE. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2010, 7(4), 1342-1365. ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph7041342
- [47] Kadmiu. In: *Http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/* [online]. Praha [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds3/hypertext/_KOMP_201612120846CD.htm
- [48] BERNHOFT, Robin A. Cadmium Toxicity and Treatment. *The Scientific World Journal*. 2013, 2013, 1-7. ISSN 1537-744X. Dostupné z: doi:10.1155/2013/394652
- [49] GENCHI, Giuseppe, Maria SINICROPI, Graziantonio LAURIA, Alessia CAROCCI a Alessia CATALANO. The Effects of Cadmium Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020, 17(11). ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph17113782
- [50] KUMAR, Sunil a Anupama SHARMA. Cadmium toxicity: effects on human reproduction and fertility. *Reviews on Environmental Health*. 2019, 34(4), 327-338. ISSN 2191-0308. Dostupné z: doi:10.1515/reveh-2019-0016
- [51] LANE, Todd a François MOREL. A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2000, 97(9), 4627-4631. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.090091397
- [52] LEE, Jennlfer, Samantha ROBERTS a François MOREL. Cadmium: A nutrient for the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography*. 1995, 40(6), 1056-1063. ISSN 00243590. Dostupné z: doi:10.4319/lo.1995.40.6.1056
- [53] ALTERIO, Vincenzo, Emma LANGELLA, Francesca VIPARELLI et al. Structural and inhibition insights into carbonic anhydrase CDCA1 from the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Biochimie*. 2012, 94(5), 1232-1241. ISSN 03009084. Dostupné z: doi:10.1016/j.biochi.2012.02.013
- [54] KOTLÍK, Bohumil, Jan LANGHANS, Pavel BERNÁTH a Vladimír KRAJÁK. *Vzorkování*. Český Těšín: 2 Theta, 2016. ISBN 978-80-86380-81-0.
- [55] Vyhláška č. 153/2016 Sb. In: *Zakonyprolidi.cz* [online]. Praha, 2016 [cit. 2021-08-12]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153>

- [56] KRAKOVSKÁ, Erika a Heinz-Martin KUSS. *Rozklady v analytickej chémii: súčasný stav a trendy*. Prvé vydanie. Košice: Vienaľa, 2001. ISBN 80-889-2248-8.
- [57] KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektrometrie*. Brno: Masarykova univerzita, 2000. ISBN 80-210-2500-X.
- [58] ČERNOHORSKÝ, Tomáš, Václav ČERVENÝ, Bohumil DOČEKAL, Josef KOMÁREK, Jan KRATZER, Věra SPĚVÁČKOVÁ a Jiřina SYSALOVÁ. *Atomová absorpční spektrometrie: kurz AAS I*. V Praze: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická, 2015. ISBN 978-80-905704-6-7.
- [59] WELZ, Bernhard, Maria VALE, Éderson PEREIRA, Ivan CASTILHO a Morgana DESSUY. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects - A Critical Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. ISSN 0103-5053. Dostupné z: doi:10.5935/0103-5053.20140053
- [60] PETER, Peter. *THEORY OF XRF: Getting acquainted with the principles*. Amelo, Netherlands: PANalytical B.V, 2010. ISBN 90-9016758-7.
- [61] ACQUAFREDDA, Pasquale. XRF technique. *Physical Sciences Reviews*. 2019, **4**(8). ISSN 2365-659X. Dostupné z: doi:10.1515/psr-2018-0171
- [62] MELQUIADES, F. a C. APPOLONI. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2004, **262**(2), 533-541. ISSN 0236-5731. Dostupné z: doi:10.1023/B:JRNC.0000046792.52385.b2
- [63] KALNICKY, Dennis a Raj SINGHVI. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2001, **83**(1-2), 93-122. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(00)00330-7
- [64] DAVIES, Sarah, Henry LAMB a Stephen ROBERTS. Micro-XRF Core Scanning in Palaeolimnology: Recent Developments. *Micro-XRF Studies of Sediment Cores*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015, 189-226. Developments in Paleoenvironmental Research. ISBN 978-94-017-9848-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-017-9849-5_7
- [65] ALFELD, Matthias, Joana PEDROSO, Margriet VAN EIKEMA HOMMES et al. A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2013, **28**(5). ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/c3ja30341a

- [66] JELÍNEK, Emil. *Moderní analytické metody v geologii*. Praha: VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-86238-34-0.
- [67] OTRUBA, Vítězslav, ed. *Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem: sborník přednášek 2015*. Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2015. ISBN 978-80-905704-7-4.
- [68] BECKER, Johanna Sabine. *Inorganic mass spectrometry: principles and applications*. Chichester: Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-01200-0.
- [69] REIMANN, Clemens, Peter FILZMOSER a Robert GARRETT. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of The Total Environment*. 2005, **346**(1-3), 1-16. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2004.11.023
- [70] LANZERSTORFER, Christof. Heavy metals in the finest size fractions of road-deposited sediments. *Environmental Pollution*. 2018, **239**, 522-531. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2018.04.063
- [71] GEREL, Ochir, Yondon MAJIGSUREN a Baatar MUNKHTSENDEL. Rare Earth Mineral Deposits. *Mineral Resources of Mongolia*. Singapore: Springer Singapore, 2021, 185-210. Modern Approaches in Solid Earth Sciences. ISBN 978-981-15-5942-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-15-5943-3_6
- [72] BILGUUN, Ulziibat, Dashnyam NAMKHAINYAMBUU, Batbold PUREVSUREN, Tseren-Ochir SOYOL-ERDENE, Enkhdul TUUGUU a Dorj DAICHAA. Sources, Enrichment, and Geochemical Fractions of Soil Trace Metals in Ulaanbaatar, Mongolia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2020, **79**(2), 219-232. ISSN 0090-4341. Dostupné z: doi:10.1007/s00244-020-00748-5
- [73] KASIMOV, N., N. KOSHELEVA, O. SOROKINA, S. BAZHA, P. GUNIN a S. ENKH-AMGALAN. Ecological-geochemical state of soils in Ulaanbaatar (Mongolia). *Eurasian Soil Science*. 2011, **44**(7), 709-721. ISSN 1064-2293. Dostupné z: doi:10.1134/S106422931107009X
- [74] CHONOKHUU, Sonomdagva, Chultem BATBOLD, Byambatseren CHULUUNPUREV, Enkhchimeg BATTSENGEL, Batsuren DORJSUREN a Batdelger BYAMBAA. Contamination and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil of Major Cities in Mongolia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019, **16**(14). ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph16142552

- [75] MNS 5850:2008: *Soil quality. Soil pollutants elements and substance*. Ulaanbaatar: MongoliaLaws, 2008. Dostupné také z: <https://dokumen.tips/documents/5850-2008.html>
- [76] MORERA-GÓMEZ, Yasser, Carlos ALONSO-HERNÁNDEZ, Jesús SANTAMARÍA, David ELUSTONDO, Esther LASHERAS a David WIDORY. Levels, spatial distribution, risk assessment, and sources of environmental contamination vectored by road dust in Cienfuegos (Cuba) revealed by chemical and C and N stable isotope compositions. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, **27**(2), 2184-2196. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-019-06783-7
- [77] FUJIWARA, Fabián, Raúl REBAGLIATI, Laura DAWIDOWSKI, Darío GÓMEZ, Griselda POLLA, Victoria PEREYRA a Patricia SMICHOWSKI. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**(8), 1497-1505. ISSN 1352-2310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2010.12.053
- [78] DELETIC, Ana a David ORR. Pollution Buildup on Road Surfaces. *Journal of Environmental Engineering*. 2005, **131**(1), 49-59. ISSN 0733-9372. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:1(49)
- [79] SOROKINA, O. a S. ENKH-AMGALAN. Lead in the landscapes of Ulaanbaatar city (Mongolia). *Arid Ecosystems*. 2012, **2**(1), 61-67. ISSN 2079-0961. Dostupné z: doi:10.1134/S2079096112010088
- [80] Climate in Ulaanbaatar, Mongolia. In: *Weather-and-climate.com* [online]. [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: <https://weather-and-climate.com/average-monthly-Rainfall-Temperature-Sunshine,ulaanbaatar,Mongolia>
- [81] TRIFUOGGI, Marco, Giovanni PAGANO, Rahime ORAL et al. Topsoil and urban dust pollution and toxicity in Taranto (southern Italy) industrial area and in a residential district. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019, **191**(1). ISSN 0167-6369. Dostupné z: doi:10.1007/s10661-018-7164-7
- [82] ELDEV-OCHIR, Erdenechimeg, Ganbat LUVSANRECHIN, Asralt BUYANTSOGT a Unurjargal KHURELBAATAR. Enabling Sustainable Urban Transportation in Mongolia for 2030: Policy and Institutional Perspective. *Journal of the Eastern Asia Society for Transportation Studies*. Ulaanbaatar, 2019, **2019**(13), 2521–2546.
- [83] NAIDANSUREN, Erdenesai Khan, Altangerel DONDOG, Batmunkh ERDENESAIKHAN a Enkhbayar BYAMBANYAM. Heavy Metal Pollution Near a

- Tannery in Ulaanbaatar, Mongolia. *Journal of Health and Pollution*. 2017, 7(16), 2-11. ISSN 2156-9614. Dostupné z: doi:10.5696/2156-9614-7.16.2
- [84] ZAFRA-MEJÍA, Carlos, Álvaro GUTIÉRREZ-MALAXECHEBARRIA a Yolanda HERNÁNDEZ-PEÑA. Correlation between vehicular traffic and heavy metal concentrations in road sediments of Bogotá, Colombia. *Revista de la Facultad de Medicina*. 2019, 67(2), 193-199. ISSN 2357-3848. Dostupné z: doi:10.15446/revfacmed.v67n2.68269
- [85] ABDE-LATIF, Nasser a Inas SALEH. Heavy metals contamination in Roadside Dust along Major Roads and Correlation with Urbanisation Activities in Cairo, Egypt. *Journal of American Science*. 2012, 2012(86379–389). ISSN 1545-1003.
- [86] ZHANG, Minjie, Yanqiu YU, Jinyong CHOI, Kui CAI a Mingyuan SHI. Petrography and geochemistry of clastic sedimentary rocks as evidence for the provenance of the Jurassic stratum in the Daqingshan area. *Open Geosciences*. 2020, 12(1), 1350-1368. ISSN 2391-5447. Dostupné z: doi:10.1515/geo-2020-0146

6 SEZNAM ZKRATEK

Zkratka	Význam
POP	Perzistentní organické polutanty
t-RNA	Transferová ribonukleová kyselina
REE, REM	Prvky/kovy vzácných zemin
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
CNS	Centrální nervová soustava
DQO	Cíl kvality dat
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
F-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s atomizací plamenem
GF-AAS, AAS-ETA	Atomová absorpční spektrometrie s atomizací v grafitové pícce/ s elektrotermickou atomizací
AAS-AMA	Atomová absorpční spektrometrie, analyzátor rtuti
HR-CS-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s kontinuálním zdrojem
XRF	Rentgen–fluorescenční spektroskopie
ICP	Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES, ICP-AES	Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, optická (atomová) emisní spektrometrie
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-SF-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, sektorový analyzátor
ICP-TOF-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, analyzátor doby letu
SD	Směrodatná odchylka
PFA	Perfluoralkoxyalkan
CRM	Certifikovaný referenční materiál
LOD	Limit detekce
LOQ	Limit kvantifikace
UCC	Vrchní vrstva zemské kůry
MPC	Nejvyšší přípustný obsah
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
GC/FID	Plynová chromatografie s plamenovou ionizační detekcí GC/FID
PAAS	Post Archean Australian Shale

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: rozdělení zdrojů kadmia dle poměrného zastoupení.....	20
Obrázek 2: schéma instrumentace ICP–MS	26
Obrázek 3: mapa vzorkování.....	30
Obrázek 4: odebrané vzorky a jednotlivé frakce získané prosetím.	31
Obrázek 5: prosévání vzorku pomocí analytického síťovacího stroje Retsch.	32
Obrázek 6: mikrovlnné zařízení ETHOS EASY pro rozklad vzorků.....	33
Obrázek 7: hmotnostní spektrometr ICP–MS Agilent 7900 v laboratoři FCh VUT.....	36
Obrázek 8: výsledky jímání velikostních frakcí.....	38
Obrázek 9: průměrné obsahy chromu v jednotlivých cestách včetně hodnot SD.	42
Obrázek 10: průměrné obsahy mědi v jednotlivých cestách včetně hodnot SD.	43
Obrázek 11: průměrné obsahy zinku v jednotlivých cestách včetně hodnot SD.....	44
Obrázek 12: průměrné obsahy olova v jednotlivých cestách včetně hodnot SD.....	45
Obrázek 13: průměrné obsahy arsenu v jednotlivých cestách včetně hodnot SD.....	46
Obrázek 14: znázornění vzorkované lokality.....	49
Obrázek 15: distribuce Cr ve studované lokalitě.....	49
Obrázek 16: distribuce Cu ve studované lokalitě.....	50
Obrázek 17: distribuce Zn ve studované lokalitě.....	50
Obrázek 18: distribuce Pb ve studované lokalitě.....	51
Obrázek 19: distribuce As ve studované lokalitě.....	52
Obrázek 20: REE patern pro 14 lanthanoidů.....	54
Obrázek 21: distribuce La ve studované lokalitě.....	54
Obrázek 22: distribuce Sm ve studované lokalitě.....	55
Obrázek 23: distribuce Lu ve studované lokalitě.....	55

8 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení kalibračních roztoků.....	34
Tabulka 2: Výsledek nastavení spektrometru ICP–MS, odezva na izotopech o různých hmotách.	35
Tabulka 3: shrnutí parametrů kalibrace pro prvky považované za kontaminanty.....	39
Tabulka 4: shrnutí parametrů kalibrace pro prvky vzácných zemin.	40
Tabulka 5: hodnoty geochemického pozadí a MPC v mg/kg.....	42
Tabulka 6: srovnání obsahů vybraných prvků v oblast Ulánbátar.	46
Tabulka 7: srovnání obsahů prvků v silničním prachu z různých oblastí světa.	47
Tabulka 8: srovnání obsahů REE.	53

9 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: výsledky frakcionace

Příloha 2: obsahy kontaminantů

Příloha 3: obsahy REE

Příloha 1: výsledky frakcionace

vzorek	podíl <45 µm [%]	podíl 45–63 µm [%]	podíl 63–125 µm [%]
A2	8,10	8,30	20,00
A3	8,82	7,73	14,55
A4	10,94	9,17	21,67
A5	12,24	13,34	19,86
A6	9,46	8,52	18,40
A7	2,23	3,19	21,16
A8	9,77	6,63	15,80
A9	12,62	9,30	19,80
A10	7,80	8,98	20,76
A11	18,19	20,79	12,76
A13	13,21	8,01	19,32
A14	9,70	6,73	18,02
A15	5,58	5,09	15,43
A16	8,14	7,27	19,28
A18	6,56	4,48	9,49
A19	7,24	4,64	10,21
B1	8,47	7,28	17,65
B2	7,32	7,92	15,82
B3	10,01	6,82	12,94
B4	13,70	9,43	16,03
B5	8,94	5,70	13,04
B6	6,24	6,05	14,47
B7	2,96	3,87	14,99
B8	2,57	2,34	8,37
B9	4,91	5,10	12,09
C1	11,22	7,59	17,14
C2	5,88	4,93	16,23
C3	6,26	6,43	17,09
C4	7,55	6,35	15,97
C5	7,88	7,76	9,12
C6	15,85	12,49	29,04
C7	17,19	6,69	9,96
C8	8,65	5,91	13,74
C9	9,16	5,37	11,33
C10	16,10	10,64	15,51
C11	8,11	6,80	18,49
C12	9,09	9,84	8,96
C13	11,62	7,24	11,84
C14	13,07	7,25	11,67
C15	10,18	7,47	16,93
C16	11,45	9,42	16,28
C17	10,71	6,68	11,07

Příloha 1: výsledky frakcionace – pokračování

vzorek	podíl <45 µm [%]	podíl 45–63 µm [%]	podíl 63–125 µm [%]
C18	16,73	8,95	8,77
C19	7,37	6,33	10,09
D1	3,41	2,68	6,09
D2	6,38	4,90	10,28
D3	12,85	10,86	14,61
D4	11,38	8,85	15,77
D5	4,79	7,67	22,90
D6	7,24	6,81	12,15
D7	17,07	12,08	19,84
D8	17,87	11,76	14,21
D9	3,68	3,75	13,04
D10	18,90	20,29	26,29
D11	3,94	4,91	15,47
D12	5,25	4,45	10,92
D13	6,31	6,05	13,46
D15	7,13	5,64	11,13
D16	8,71	8,71	15,47
D17	3,90	3,78	12,68
D19	7,89	4,18	9,78
E2	9,66	5,78	14,05
E3	11,94	9,92	17,39
E5	8,68	11,09	20,94
E6	17,48	10,14	16,29
E7	6,72	4,35	11,48
E8	26,79	18,14	22,59
E10	11,95	6,46	14,41
E12	10,92	9,68	17,69
E13	9,93	7,51	15,76
E14	20,72	10,23	16,25
E15	11,20	8,15	21,19
E16	12,09	9,92	21,49
E17	16,08	17,10	22,13
F2	3,45	1,93	6,12
F3	11,21	4,79	8,77
F4	9,94	7,80	13,52
F5	4,68	4,37	14,23
F6	6,38	2,05	9,90
F7	4,67	2,87	6,42
F8	11,67	5,53	15,04
F9	6,37	5,46	14,45
F10	6,33	5,34	14,37
G1	4,61	4,93	9,56

Příloha 1: výsledky frakcionace – pokračování

vzorek	podíl <45 µm [%]	podíl 45–63 µm [%]	podíl 63–125 µm [%]
G3	5,29	4,46	8,59
G4	15,29	14,91	18,52
G7	10,54	14,13	21,90
G8	6,98	7,82	12,62
G9	5,95	7,40	13,52
G10	6,59	11,05	15,54
G11	2,81	2,70	8,01
G12	5,63	3,24	9,70
G13	7,35	6,49	11,64
G14	3,29	2,54	7,34
G15	4,62	4,58	8,80
G16	7,22	5,84	12,64
H1	7,19	9,33	22,28
H2	8,69	9,83	21,97
H3	3,54	4,42	11,85
H4	7,32	6,10	9,01
H5	5,61	4,82	11,17
H6	38,76	10,34	12,76
H7	5,81	5,82	16,22
H8	9,40	7,12	15,38
H9	2,09	3,97	5,92
H10	5,77	7,09	14,41
H11	6,97	9,32	22,99
CENTRUM 0	4,96	5,79	16,46
CENTRUM 1	39,15	23,27	16,36
CENTRUM 2	6,56	8,22	11,58
CENTRUM 3	12,97	4,83	17,82
CENTRUM 4	8,34	7,56	19,96

Příloha 2: obsahy kontaminantů v jednotlivých cestách [mg/kg]

	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
Ø A	30	602	13	31	112	7,5	1,3	0,1	27
median	30	610	13	29	98	7,3	1,2	0,1	24
min	17	508	9,	17	72	5,7	0,9	0,06	13
max	46	726	17	49	161	9,6	1,9	0,19	62
SD	7	59	2	10	31	1,2	0,3	0,04	14
Ø B	27	579	13	29	116	7,5	1,2	0,19	26
median	26	590	12	27	105	7,6	1,1	0,12	24
min	23	506	11	18	77	5,8	0,9	0,09	13
max	36	700	19	49	209	8,5	1,4	0,75	45
SD	4	62	3	9	41	0,8	0,2	0,23	10
Ø C	28	666	13	24	109	7,3	0,98	0,12	22
median	26	672	13	19	82	6,9	0,92	0,073	19
min	20	544	10	11	55	5,7	0,51	0,049	11
max	54	846	21	74	362	10	2,2	0,68	47
SD	9	78	3	17	91	1,5	0,42	0,17	11
Ø D	28	574	12	27	130	7,8	1,2	0,13	23
median	28	566	11	24	120	7,2	1,1	0,09	21
min	22	448	9	20	72	6	0,8	0,07	10
max	40	868	20	70	297	19	1,7	0,33	50
SD	5	107	3	14	60	3,6	0,3	0,08	11
Ø E	37	587	13	33	149	7	1,5	0,13	24
median	37	584	12	33	142	6,6	1,5	0,12	24
min	24	494	10	21	111	6	1,1	0,08	14
max	52	699	16	46	202	9,1	1,9	0,25	42
SD	9	60	2	8	31	1	0,3	0,05	8
Ø F	29	713	13	22	136	8,2	1,3	0,10	18
median	27	704	13	22	120	8,0	1,2	0,10	19
min	17	494	8,	9	65	6,2	0,7	0,06	10
max	43	971	19	43	262	10	2,1	0,16	24
SD	8	155	3	10	63	1,3	0,5	0,03	4
Ø G	28	637	12	26	113	7,6	1,3	0,13	27
median	26	642	12	25	106	7,6	1,2	0,11	25
min	13	535	8	15	67	5,8	0,7	0,05	14
max	48	761	17	47	169	9,7	2	0,39	49
SD	9	67	3	10	30	0,9	0,4	0,08	10

Příloha 2: obsahy kontaminantů v jednotlivých cestách [mg/kg] – pokračování

	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
Ø H	26	946	16	32	102	9,3	1,9	0,13	29
median	25	787	14	28	95	8,9	1,5	0,12	26
min	20	594	11	22	67	6,8	1	0,08	16
max	34	2409	29	48	130	15	4,4	0,2	62
SD	5	572	6	9	21	2,6	1	0,04	15
Ø CENTRUM	34	584	14	40	193	6,7	1,6	0,23	29
median	39	623	14	37	198	6,7	1,4	0,2	29
min	22	451	9,1	19	95	5,3	0,8	0,09	18
max	40	636	21	63	291	8	2,8	0,51	41
SD	8	72	4	16	66	0,9	0,7	0,15	8

Příloha 3: obsahy REE v jednotlivých cestách [mg/kg]

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ø A	5,7	17	24	52	6,2	23	4,4	0,81	3,5	0,52	3,1	0,59	1,7	0,24	1,6	0,23
median	5,9	17	24	52	6,2	23	4,4	0,83	3,5	0,52	3,2	0,61	1,7	0,24	1,5	0,23
min	4,6	15	19	42	5,1	19	3,4	0,68	2,8	0,43	2,7	0,49	1,5	0,21	1,3	0,19
max	6,6	19	27	59	7,1	27	5,2	0,93	4	0,59	3,6	0,65	1,9	0,28	1,7	0,27
SD	0,7	1	2	5	0,6	2	0,5	0,08	0,4	0,05	0,3	0,05	0,2	0,02	0,1	0,02
Ø B	6,1	18	25	54	6,4	24	4,5	0,82	3,6	0,54	3,2	0,60	1,7	0,25	1,6	0,24
median	5,9	18	24	52	6,1	24	4,5	0,82	3,5	0,53	3,1	0,60	1,8	0,25	1,6	0,24
min	4,8	16	21	46	5,4	20	4,1	0,64	3,1	0,48	2,8	0,53	1,4	0,20	1,3	0,19
max	9,6	22	33	68	8,0	30	5,8	1,06	4,7	0,71	4,1	0,74	2,1	0,31	2,0	0,28
SD	1,5	2	4	7	0,8	3	0,5	0,12	0,5	0,07	0,4	0,07	0,2	0,03	0,2	0,03
Ø C	6,8	19	27	59	6,8	26	4,8	0,9	3,9	0,6	3,4	0,7	1,9	0,3	1,7	0,25
median	6,8	19	27	61	7	26	4,9	0,9	3,9	0,6	3,5	0,6	1,9	0,3	1,7	0,3
min	5,3	15	21	46	5,3	20	3,7	0,7	2,9	0,5	2,7	0,5	1,5	0,2	1,2	0,2
max	9,1	22	32	70	7,9	29	5,6	1,1	4,4	0,7	4	0,8	2,3	0,3	2,1	0,3
SD	1	2	3	7	0,8	3	0,5	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,2	0	0,2	0,03
Ø D	5,5	16	22	48	5,7	21	4,1	0,8	3,2	0,5	2,9	0,6	1,6	0,2	1,5	0,22
median	5,3	16	22	50	5,8	22	4,1	0,8	3,2	0,5	2,9	0,5	1,6	0,2	1,4	0,2
min	4,5	13	17	37	4,5	17	3,1	0,6	2,5	0,4	2,3	0,5	1,2	0,2	1,3	0,2
max	7	21	25	56	6,7	25	4,8	0,8	3,9	0,6	3,6	0,7	1,9	0,3	1,9	0,3
SD	1	2	2	6	0,6	2	0,5	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,2	0	0,2	0,03

Příloha 3: obsahy REE v jednotlivých cestách [mg/kg] – pokračování

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ø E	5,7	17	23	51	5,9	22	4,1	0,77	3,3	0,49	3,1	0,57	1,6	0,23	1,5	0,22
median	5,7	17	23	51	5,9	22	4,1	0,77	3,4	0,48	3,0	0,56	1,6	0,24	1,5	0,22
min	5,3	15	20	43	5,	19	3,4	0,65	2,7	0,43	2,5	0,47	1,4	0,20	1,3	0,18
max	6,4	18	29	61	7,1	26	4,7	0,91	3,8	0,57	4,8	0,65	1,8	0,27	1,7	0,26
SD	0,4	1	5	1	2,2	0	0,1	0,4	0,1	0,62	0,1	0,14	0	0,13	0	0,05

Ø F	6,9	19	26	59	6,6	25	4,5	0,86	3,7	0,54	3,2	0,62	1,7	0,26	1,6	0,24
median	6,8	18	26	58	6,6	25	4,4	0,85	3,6	0,53	3,1	0,63	1,7	0,27	1,6	0,25
min	5	15	21	46	5,4	20	3,8	0,69	3,0	0,45	2,7	0,52	1,5	0,23	1,3	0,19
max	8,5	22	33	75	7,9	29	5,3	1,07	4,4	0,64	3,7	0,73	2,0	0,30	2,0	0,28
SD	1,1	2,	4	10	0,9	3	0,5	0,12	0,5	0,06	0,4	0,07	0,2	0,02	0,2	0,03

Ø G	6,5	19	26	58	6,8	25	4,7	0,89	3,85	0,58	3,4	0,67	1,9	0,29	1,7	0,27
median	6,6	19	26	58	6,6	25	4,7	0,90	3,77	0,56	3,3	0,66	1,9	0,28	1,7	0,27
min	5,7	16	21	48	5,6	20	3,7	0,77	3,14	0,49	2,9	0,54	1,5	0,23	1,4	0,20
max	7,9	22	30	67	7,7	29	5,5	1,1	4,61	0,68	3,9	0,75	2,2	0,35	2,1	0,34
SD	0,7	2	2,4	5	0,6	2	0,5	0,07	0,39	0,06	0,3	0,06	0,2	0,03	0,2	0,04

Ø H	6,9	18	26	57	6,5	25	4,7	0,96	3,8	0,56	3,3	0,61	1,6	0,25	1,5	0,24
median	6,7	17	26	57	6,4	24	4,6	0,88	3,8	0,55	3,2	0,59	1,6	0,25	1,5	0,24
min	5,5	16	23	51	5,9	22	4,1	0,76	3,3	0,49	2,8	0,54	1,5	0,22	1,2	0,19
max	8,8	20	30	64	7,3	28	6,0	1,2	4,6	0,65	3,9	0,70	1,8	0,30	1,6	0,28
SD	1,1	1	3	5	0,6	2	0,6	0,15	0,4	0,05	0,3	0,05	0,1	0,02	0,2	0,03

Příloha 3: obsahy REE v jednotlivých cestách [mg/kg] – pokračování

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ø CENTRUM	5,7	17	23	51	5,8	20	4,1	0,79	3,3	0,50	3,0	0,56	1,59	0,24	1,52	0,24
median	5,7	18	25	55	6,2	24	4,2	0,84	3,6	0,54	3,1	0,61	1,73	0,25	1,62	0,23
min	5,1	13	19	41	4,7	2	3,2	0,68	2,6	0,39	2,3	0,44	1,30	0,18	1,21	0,18
max	6,4	18	25	56	6,4	28	4,5	0,88	3,7	0,55	3,5	0,63	1,77	0,28	1,69	0,28
SD	0,4	2	3	6	0,7	3	0,5	0,08	0,4	0,07	0,4	0,07	0,19	0,03	0,18	0,04