

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Doc. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

**GELOVÉ TECHNIKY PRO STUDIUM PROCESŮ
SPOJENÝCH S ODPADOVÝM HOSPODÁŘSTVÍM**

**GEL TECHNIQUES FOR THE STUDY OF PROCESSES
IN THE WASTE MANAGEMENT**

TEZE PŘEDNÁŠKY K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
KONSTRUKČNÍ A PROCESNÍ INŽENÝRSTVÍ



BRNO 2003

KLÍČOVÁ SLOVA

průmyslové odpady, čistírenské kaly, vody, sedimenty, půdy, toxické kovy, gelové techniky

KEY WORDS

industrial waste, sewage sludges, waters, sediments, soils, toxic metals, gel techniques

© Hana Dočekalová, 2003

ISBN 80-214-2349-8

ISSN 1213-418X

Obsah

1	Úvod	4
2	<i>In situ</i> měření labilních forem kovů ve vodných systémech	5
3	Technika DET (Diffusive Equilibrium in Thin Film)	5
3.1	Použití techniky DET pro charakterizaci sedimentů	6
4	Technika DGT (Diffusive Gradient in Thin Film)	7
4.1	Použití techniky DGT pro charakterizaci půd	9
5	Závěr	12
6	Obrazová část	13
7	Literatura	17
8	Summary	18
9	Představení autora	19
9.1	Strukturovaný životopis	19
9.2	Stáže v zahraničí	19
9.3	Původní časopisecké práce	20

1 Úvod

Technický rozvoj, expanze průmyslové výroby a další lidské aktivity v posledních desetiletích velmi negativně ovlivnily životní prostředí. Vedlejší produkty průmyslových výroby způsobily vzhledem k velikosti svého objemu velmi rychle zásadní změny v přirozených ekosystémech, což má neblahý dopad na další rozvoj společnosti.

Procesní a ekologické inženýrství zaujímá proto v současnosti významné místo v oblasti tvorby a ochrany životního prostředí a ekologie. Poskytuje nástroje pro řešení vlastních výrobních procesů současně se zkvalitňováním odpadového hospodářství, důsledným tlakem na snižování spotřeby energie a jejího šetrného využívání s ohledem na ochranu přírody.

Kaly z čistíren odpadních vod technologických zařízení zpracovávajících organický materiál a kaly z komunálních čistíren odpadních vod nejsou ukládány na skládky, ale byly a jsou používány v zemědělství jako prostředek pro zvýšení kvality půdy. Tímto způsobem se však do půdy zvláště v minulosti dostala velká množství kontaminantů, zvláště toxických kovů, které jsou na rozdíl od organických polutantů perzistentní, nepodléhají biodegradaci a v prostředí se kumulují. Ke znečišťování půd přispívají také emise z elektráren, průmyslových podniků, domácností a dopravy. Dlouhodobé hromadění těchto látek v půdě může ohrozit půdní organismy, zdroje podzemní vody a přes potravní řetězec nakonec také člověka. Dle fyzikálně chemických podmínek prostředí tvoří kovy různé chemické formy, které se vzájemně liší svojí toxicitou a mobilitou v ekosystémech. Významné jsou tzv. labilní formy s největší mobilitou ve vodním prostředí. Dalším místem akumulace toxických látek produkovaných výrobou jsou sladkovodní sedimenty. Takové sedimenty se vyskytují v rybnících, řekách, v mokřadlech a podobných zaplavených lokalitách. Takovéto lokality vznikají často cíleně i spontánně v blízkosti zdrojů znečištění či v plošně kontaminované krajině. Zakládání mokřadel a kořenových čistíren odpadních vod se dokonce často navrhuje jako levná alternativa čištění málo či středně znečištěných vod. Otázkou ovšem zůstává, nakolik bude výsledný mokřadní sediment obsahovat nebezpečné látky.

Předložená práce je věnována *in situ* měření obsahu labilních forem toxických kovů v říčních sedimentech a půdách zatížených čistírenskými kaly pomocí gelových technik. Obě představené techniky, technika DGT a technika DET, slouží k monitorování úrovně znečištění a získání spolehlivých vstupních dat pro realizaci nových investičních záměrů v souladu s konceptem trvale udržitelného rozvoje a ochrany životního prostředí.

2 *In situ* měření labilních forem kovů ve vodných systémech

Stanovení chemických forem kovů (specií) v přírodních vodách, sedimentech a půdách je stálou výzvou pro environmentální analytiku. Nejvýznamnější roli z toxikologického hlediska hrají labilní specie, které jsou mobilní v životním prostředí, jsou přijímány organismy a přecházejí tak snadno do potravních řetězců. Získání plně spolehlivých informací o distribuci chemických specií ve vodných systémech je obtížné, protože v průběhu odběru vzorku a jeho dalšího zpracování před vlastním analytickým stanovením dochází k chemickým změnám vedoucím k chybným závěrům. Tento závažný problém lze obejít tzv. měřením *in situ*. Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV) je běžně používána k *in situ* měření labilních kovových specií ve vodách [1]. K měření labilních specií v sedimentech *in situ* byly v posledních deseti letech použity iontové selektivní elektrody a různé typy mikroelektrod. Mikroelektrody jsou však velmi subtilní, práce s nimi je obtížná a i u komerčně dodávaných elektrod není jednoznačný popis k jejich použití. Kromě toho nejsou dostatečně citlivé. Voltametrické metody jsou rovněž omezeny počtem stanovitelných prvků. Nové gelové techniky, a to technika DET (Diffusive Equilibrium in Thin Film) [2] a technika DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) [3], představují nový přístup k měření labilních specií kovů ve vodných systémech za použití hydrogelu.

3 Technika DET (Diffusive Equilibrium in Thin Film)

Z potřeby znalosti koncentračních gradientů na rozhraní sediment/voda s vysokým vertikálním rozlišením byla vyvinuta technika DET [2], protože právě v tomto úzkém milimetrovém rozhraní dochází k pohybu a difuzi přírodních a antropogenních polutantů [4]. Technika DET pracuje na podobném principu jako dialyzační jednotky [5]. K vzorkování však používá plátek tenkého filmu (<1 mm) polyakrylamidového gelu uzavřený v plastické sondě. Jedná se o gel běžně používaný při elektroforetickém dělení bílkovin, který obsahuje 95 % vody, a tak hodnoty difuzních koeficientů měřených specií jsou velmi blízké hodnotám ve vodě. Velikosti pórů používaného polyakrylového gelu nejsou menší než 2–5 nm, hydratované kationty s poloměry 0,2–0,3 nm a malé komplexy s organickými ligandy tedy snadno do gelu difundují. Rovnováha mezi koncentrací měřené specie v gelu a okolní vodě se na rozdíl od použití dialyzačních jednotek ustavuje velmi rychle (hodiny na rozdíl od dnů, týdnů). Pro své výhodné vlastnosti se DET technika stala v posledních letech rutinně používanou technikou pro měření Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ a K^+ [3, 6–7] s rozlišením 1–2 mm.

Pruh polyakrylového gelu je však kontinuální vzorkovací médium a měřené koncentrační hloubkové profily jsou zkreslovány vlivem laterální difuze probíhající v samotném gelu, která roste s rostoucí tloušťkou gelu. Při vytažení sondy ze sedimentu dochází v gelu rovněž k «relaxaci» koncentračního profilu, a je proto nutné velmi rychle buď gel nařezat na příslušné pásy požadované šířky, nebo ionty v gelu zafixovat. V případě kovových iontů je fixování prováděno ponořením sondy do zředěného roztoku NaOH či KOH. Tloušťka gelu a rychlost fixace tedy určují velikost hloubkového rozlišení. Zafixování iontů do 20 s umožňuje mm rozlišení, ale pro rozlišení 250 μm je třeba použít gel o tloušťce 250 μm a fixování provést do 2 sekund [8]. Tento fakt limituje praktické použití této techniky. Použití dělené sondy, která je tvořena jednotlivými oddělenými žlábkami naplněnými gelem, velmi zjednodušuje použití této techniky přímo v terénu.

3.1 Použití techniky DET pro charakterizaci sedimentů

Pro stanovení hloubkového profilu majoritních složek v sedimentech jako železa a manganu a aniontů jako bromidů, chloridů, dusičnanů a síranů a 17 stopových prvků (Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V a Zn) byla použita dělená DET (výrobek DGT Research Ltd., UK) sonda naplněná agarózovým gelem [9], obr. 1. Sonda má délku 15 cm a je tvořena 75 žlábkami, které byly naplněny 1,5% agarózovým gelem připraveným rozpuštěním příslušného množství agarózy ve vodě při 80 °C. Tuhý gel byl překryt 0,45 μm membránovým filtrem a uzavřen plastickým uzávěrem s okénkem. Před aplikací do sedimentu byla sonda ponechána 24 hodin v demineralizované vodě probublávané dusíkem pro odstranění kyslíku. Kyslík přítomný v gelu nadhodnocuje obsah železa, které tvoří oxidy a posunuje tak rovnováhu ve prospěch gelu. Takto připravená sonda byla vnořena do sedimentu na dobu potřebnou k vytvoření rovnováhy. Časy potřebné k vytvoření rovnováhy byly experimentálně zjišťovány pro modelové roztoky kovů ve vodě a v modelovém roztoku s obsahem huminových kyselin odpovídajícím obsahu v sedimentech. Sonda byla po vyjmutí ze sedimentu jemně očištěna od zbytku sedimentu, uložena v těsně uzavíratelné nádobě s vrstvou vlhkého filtračního papíru na dně, který zabezpečoval dostatečnou vlhkost a zabraňoval vysušení gelu. Po transportu do laboratoře byly sondy otevřeny, jednotlivé kousky gelu extrahovány pomocí plastové špičky a přeneseny do předvážených zkumavek. Váha jednotlivého gelu odpovídá jeho objemu, průměrná hodnota činí 25 μl . Kousky gelu byly eluovány v případě měření kovových specií do 1 ml 1 mol l^{-1} kyseliny dusičné, v případě měření aniontů do

1 ml demineralizované vody. Obsahy železa a manganu v eluátech byly měřené metodou atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a ultrazvukovým zmlžovačem (ICP AES/USN), stopové a ultrastopové prvky metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS) a anionty pomocí iontové chromatografie. Použití metody ICP MS pro analýzu eluátu nesmírně rozšiřuje možnosti techniky DET. Spojení *in situ* vzorkování pomocí dělené DET sondy s možností multielementárního mimořádně citlivého stanovení jednotlivých kovů v eluátech metodou ICP MS dovoluje současně stanovení široké řady stopových a ultrastopových prvků jiným způsobem nepostižitelných, a to s hloubkovým rozlišením 0,2 cm. Na obr. 2 jsou ukázky hloubkových profilů Mn a Fe změřená v ústí řeky Authie, Francie.

4 Technika DGT (Diffusive Gradient in Thin Film)

Technika DGT je schopna přímo měřit koncentrace labilních chemických forem kovů ve vodách a také hmotnostní toky iontů kovů v pórových vodách sedimentů a půd [10–13]. Na rozdíl od DET techniky, která vychází z chemické rovnováhy ustavené mezi gelem a okolním roztokem, je DGT prekoncentrační technikou. Využívá dvou vrstev hydrogelu. První vrstva gelu obsahuje specifický iontoměnič (Chelex 100) s vázanými funkčními skupinami kyseliny iminodioxové, druhá vrstva iontově permeabilního hydrogelu s přesně definovanou tloušťkou překrývá první vrstvu. Oba gely jsou společně sevřeny ve vzorkovací sondě tak, že jen iontově permeabilní gel přichází do styku s vnějším roztokem. Ionty z roztoku tak difundují přes svrchní gel k iontoměniči zachyceném ve spodní vrstvě, kde jsou imobilizovány sorpcí na funkčních skupinách tak dlouho, pokud není kapacita sorbentu nasycena. Transport iontů je řízen koncentračním gradientem vzniklým na iontově permeabilním, difuzním gelu tloušťky (Δg). Toto experimentální uspořádání je ukázáno na obr. 3. Schematický řez sondou, držákem a gely je zobrazen na obr. 4. Aby se zabránilo případnému mechanickému poškození gelu, je gel chráněn z vnější strany vhodným membránovým filtrem, který klade stejný odpor difuzi iontů kovu jako difuzní gel.

Je-li koncentrace kovu v roztoku konstantní, pak též koncentrační gradient zůstává konstantní. V gelu tloušťky cca 1 mm se tak ve velmi krátké době několika minut ustaví lineární koncentrační gradient. Tok iontů F se pak řídí I. Fickovým zákonem difuze:

$$F = D \cdot c / \Delta g , \quad (1)$$

kde c je koncentrace iontu v roztoku, D je difuzní koeficient iontu v difuzním gelu, který má prakticky stejnou hodnotu jako v čisté vodě (pro běžné ionty přechodných prvků činí asi $5\text{--}8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Tok je též definován jako množství sorbovaného iontu M prošlé difuzní plochou A po dobu expozice t :

$$F = M / (A \cdot t) . \quad (2)$$

Tok iontů kovu a následně i *in situ* koncentrace iontů v roztoku může být vypočtena z nasorbovaného množství kovu stanoveného po eluci iontoměničového gelu vhodnou analytickou metodou, např. atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací (ET AAS), atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP AES), případně metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS). Takto lze stanovit koncentraci iontů kovu v přírodních vodách, kde je zajištěno dostatečné konvekativní promíchávání (viz křivka a na obr. 5).

Mezi nesporné výhody použití techniky DGT tak patří možnost *in situ* monitorování koncentrací labilních forem kovů v řekách, jezerech, oceánech, zdrojích pitných vod, průmyslových odpadních vodách a jiných kontaminovaných tocích. Sonda automaticky hromadí ty kovové specie, které se difuzí přes vrstvu difuzního gelu dostanou z měřeného roztoku k sorbentu tak dlouho, dokud nedojde k vyčerpání jeho kapacity, což je pro uvedené uspořádání a aplikaci sondy v čistých přírodních vodách až po dobu několika měsíců, v čistých oceánských vodách až 2,5 roku. Tak je možno pohodlně určovat koncentrace celé řady kovů řádově v jednotkách $10^{-12} \text{ g.l}^{-1}$ s přesností jednotek procent za současné kontroly toku iontů a nezávislosti vzorkování na hydrodynamice vzorkovaného systému. Takto získaná koncentrace je tak koncentrací průměrnou v daném vzorkovacím čase a lépe vypovídá o stavu sledovaného systému než koncentrace zjištěná po jednorázovém odběru. Výběr použitého sorbentu a kvality a tloušťky difuzního gelu určuje, které specie budou po aplikaci sondy zachyceny a změřeny. Velikost pórů difuzního gelu určuje omezení velikosti specií. Použitím DGT sond s různou velikostí pórů v difuzním gelu je tedy možno odlišit od sebe velké a malé komplexy. Na funkční skupiny sorbentu se vážou volné kovové ionty a ta frakce kovů, které jsou vázány v tzv. labilních komplexech, tj. komplexech schopných disociace. Labilitu kovových komplexů, které obsahují jako ligandy převážně fulvo kyseliny a huminové kyseliny, je možno zvýšit výběrem sorbentu s větší sorpční silou. Používaný sorbent Chelex-100 s funkčními skupinami kyseliny iminodioxetové je přírodním ligandům dostatečně silným konkurentem.

Labilita komplexů je určena i kineticky. DGT sonda zachytí ty specie, které v průběhu difuze gelem stačí disociovat. Čas t potřebný pro difuzi je dán rovnicí:

$$t = \Delta g^2 / \pi D . \quad (3)$$

Pro tloušťku gelu 0,5 mm a $D = 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ je $t = 2$ minuty. Specie, které jsou sondou DGT zachyceny, jsou tedy dány tloušťkou difuzního gelu a rychlostí difuze. Těchto faktů lze použít pro určování jednotlivých forem kovů (specií) ve vodných systémech.

V nepromíchávaných systémech, kde transport iontů probíhá pouze difuzí, např. v pórových vodách sedimentů a půd se koncentrace v blízkosti difuzního gelu snižuje s rostoucí dobou expozice (viz křivka b na obr. 5), pokud nejsou ionty současně doplňovány do roztoku z pevné fáze. Proces difuze může být ještě komplikován složitou strukturou tuhé fáze, zvláště pak obsahují-li póry velmi malé množství vody, kdy kapalná fáze již nemusí tvořit souvislou kompaktní vrstvu. Koncentrační profily a tedy aktuální koncentrace iontu u povrchu gelu v daném časovém okamžiku jsou definovány II. Fickovým zákonem difuze ve tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} , \quad (4)$$

a to za předpokladu platnosti lineární difuze. Pro zvolené okrajové podmínky je možné numericky řešit uvedený vztah. Na obr. 6 je graficky zobrazeno takové řešení pro nekonečně velkou difuzní plochu gelu tloušťky 0,4 mm, lineární difuzi charakterizovanou koeficientem $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 10 cm tlustou vrstvu pórové vody. V každém časovém okamžiku může být vypočítán odpovídající tok iontů kovu z aktuálního gradientu u povrchu gelu ($x = 0$):

$$F_{(t,x)} = D \cdot \frac{\partial c_{(t,x)}}{\partial x} . \quad (5)$$

Sonda DGT pak měří střední hodnotu toku, která by mohla být vypočtena integrací rovnice (4) pro dobu expozice (0, t). Množství iontů, které dosáhnou iontoměnič v případě procesu řízeného jen difuzí, je mnohem menší než v případě s dokonalým mícháním.

4.1 Použití techniky DGT pro charakterizaci půd

Obsah toxických prvků v půdách je jedním z důležitých parametrů hodnocení kvality půd. Je zjišťován s ohledem na jejich potenciální fytotoxicitu a ekotoxicitu a na jejich možné zanesení do produktivních částí kulturních rostlin, které jsou pak součástí potravních řetězců. Při stanovení obsahu těchto kovů se užívají velmi často vyluhovací postupy. Tyto umožňují odhadnout podíl kovů vázaných v různých formách a fázích ve studovaných půdách a tedy i jejich biologickou dostupnost. Vyluhování je prováděno buď jednorázově jen jedním čini-

dlem, nebo sekvenčně několika činidly [14, 15]. Některé z těchto postupů jsou legislativně stanoveny jako standardní metody analýzy půd. Mezinárodně nejsou vyluhovací postupy vždy sjednoceny. Velmi často jsou doporučovány a aplikovány vyluhovací procedury využívající lučavku královskou [16], kyselinu dusičnou [17], kyselinu octovou [18], EDTA [18], dusičnan sodný, octan amonný, chlorid vápenatý, dusičnan amonný [19], hydroxylamin hydrochlorid aj. [15]. Postupy využívající některých činidel, např. dusičnanu sodného, mohou celkem dobře charakterizovat biologicky dostupný podíl kovu v půdě, jak vyplývá z velmi dobrých korelací obsahu kovů v některých částech rostlin a vyluhovatelného obsahu kovů z půd, na kterých byly tyto rostliny pěstovány [19]. Přesto tyto postupy poskytují spíše informaci o celkovém využitelném obsahu kovu než o frakci kovu skutečně přístupné pro kořenový systém. Proto se hledají stále nové přístupy, které by lépe charakterizovaly koncentraci a transport biologicky přístupných a relevantních forem kovů v půdách. Velmi nadějnou možností je použití techniky DGT.

Jsou-li sondy DGT vloženy do reálného půdního systému, narušují definovaným způsobem v místě nasazení složení půdního roztoku, přičemž současně zaznamenávají *in situ* odezvu tohoto půdního systému. Jsou-li ionty kovu odstraňovány z půdního roztoku, ať sondou DGT nebo kořenovým systémem rostliny, mohou být doplňovány do roztoku z pevné fáze. Takto může podávat sonda DGT informace o kinetice uvolňování kovu z pevné fáze do roztoku. Přesně definovaný požadavek na doplňování iontů v půdním roztoku může být regulován tloušťkou difuzního gelu sondy DGT, protože tok iontů difuzním gelem v sondě je dán koncentračním gradientem. Takto může být simulováno chování kořenového systému a sledována příslušná odezva půdního systému.

Technika DGT byla použita k charakterizaci vzorků lehkých až středních neutrálních půd odebraných na třech místech v České republice z pravidelně obdělávaných polí ošetřovaných opakovaně v letech 1980–1987 čistírenskými kaly. Vzorkovací místa se nacházela v katastrech obcí Zlín, Chrlice a Tuřany. Vzorky byly odebrány ve třech hloubkových horizontech, 0–10, 40–60 a 90–110 cm. Odebrané vzorky půd byly standardně zpracovány a podrobeny klasickým postupům vyluhování, a to lučavkou královskou (aqua regia) [16], kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDTA), kyselinou octovou a iminodioctovou (IDAA) [18], dusičnanem sodným [19] a čistou vodou, jako měřené prvky byly vybrány Cd, Cr, Cu, Ni a Pb.

Pro aplikaci DGT sond byly vysušené jemné frakce půdy (< 2 mm) dobře promíchány s odměřeným množstvím demineralizované vody ve zvoleném poměru fází (poměr vody a su-

ché půdy představuje podle definice vlhkost půdy v reálných podmínkách) a ponechány stát po dva dny k ustavení rovnováhy mezi oběma fázemi.

Sestavené sondy byly položeny vrstvou ochranného filtru na vlhkou půdu tak, aby s ní přišly do těsného kontaktu bez bublinek vzduchu na styčné ploše po dobu jednoho a více dnů. Po vyjmutí byly sondy opláchnuty a rozebrány. Gel s iontoměničem byl pak vyluhován v 1 ml 1 mol l⁻¹ kyselině dusičné. Pro srovnání byl též odebrán malý vzorek vlhké půdy před a po aplikaci sondy DGT. V eluátech a přefiltrovaných půdních roztocích byl stanoven obsah sledovaných kovů. Z množství zachyceného kovu v gelu s iontoměničem, doby aplikace sondy, difuzního koeficientu a tloušťky difuzní vrstvy gelu byl vypočítán podle rovnice (2) tok kovu a podle rovnice (1) koncentrace kovu v půdním roztoku zjišťovaná technikou DGT.

Z řady experimentů prováděných při různých poměrech půda/voda vyplynulo, že vyluhování složek obsahujících daný kov do vodného půdního roztoku se neřídí jen pouhým rozpouštěním do předloženého množství čisté vody, ale je řízeno složitějšími heterogenními rovnovahami komplexními, srážecími, redoxními, acidobazickými aj. Dalším efektem, který může ovlivňovat závislosti na vlhkosti, je afinita půdních složek k molekulám vody. Různé typy půd zadržují více či méně vodu. V realitě to může znamenat, že stejné srážkové poměry na půdách se stejným obsahem kovů ale s rozdílnou afinitou vůči vodě mohou vyvolat rozdílné vyluhování [20]. Výpočtem je možné odhadnout z experimentálních dat závislosti rovnovážné koncentrace na vlhkosti půdy sílu vazby kovu k půdním složkám a původní celkovou vyluhovatelnou část kovu v půdě.

Jsou-li aplikovány sondy DGT po různě dlouhou dobu a rovněž s difuzními gely o různé tloušťce, mohou efektivně fungovat podobně jako kořenový systém a zároveň monitorovat schopnost půdy doplňovat kov z pevné fáze do půdního roztoku v důsledku odčerpávání kovu sondou v její blízkosti. Bylo prokázáno, že některé kovy (Cd, Cr, Ni) jsou stále doplňovány touto půdou do půdního roztoku, tok iontů kovu zůstává konstantní, zatímco pro jiné kovy (Cu, Pb) již tato půda není schopna doplňovat ionty kovu do půdního roztoku po 1 až 2 dnech, tok iontů klesá.

Schopnost půdy doplňovat požadavek kořenového systému může být zkoumána aplikací sond DGT s měnící se tloušťkou difuzního gelu. Pokud je schopna půda pufrovat koncentraci kovu v půdním roztoku v bezprostřední blízkosti sondy, tok kovu roste s klesající tloušťkou gelu lineárně, jak by odpovídalo vztahu (1). Při použití tenčích gelů pak toky kovů dosáhnou maxima, které je schopna půda splňovat, což se projeví snížením koncentrace

kovu v půdním roztoku a tedy zakřivením závislostí. Z takovýchto závislostí je pak možné odhadnout maximální rychlosti doplňování dostupných forem kovů v jednotlivých půdách. Hodnoty takto získané celkem dobře korelují s obsahem kovů v půdách vyluhovatelných slabými kyselinami.

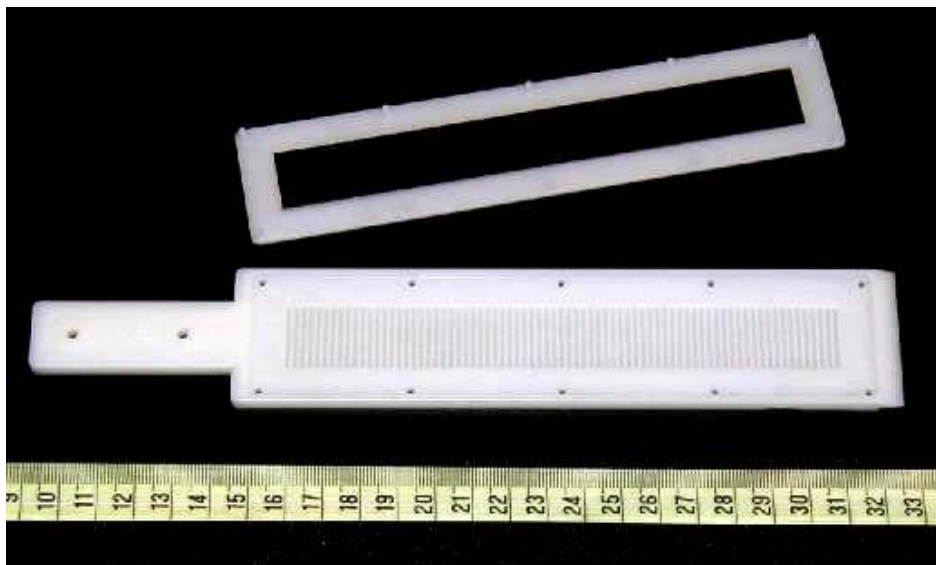
Koncentrace kovu v půdním roztoku zjištěná technikou DGT představuje zdánlivou koncentraci kovu v půdním roztoku a může být interpretována jako koncentrace biologicky dostupné formy kovu v půdě. Po přepočtu poměrem fází půdní roztok/půda může být tak odhadnut obsah biologicky dostupné formy kovu v půdě a následně porovnán s obsahem kovu vyluhovatelného různými vyluhovadly. Pro dva sledované kovy je toto srovnání uvedeno na obr. 7. Ze srovnání vyplývá, že obsah kovu měřený technikou DGT je o jeden (Cu, Ni) až dva (Cr) řády nižší než obsah zjištěný při vyluhování vodou. Kadmium je přítomno v nejsvrchnějším horizontu půd ve velmi labilní a mobilní formě, neboť koncentrace zjištěná technikou DGT se blížila koncentraci kadmia přímo stanovené ve vodném výluhu. Technika DGT podala též díky zakoncentrovacímu účinku informaci o obsahu olova v půdním roztoku, v němž byl obsah olova pod detekčním limitem ET AAS ($0,4 \text{ ng ml}^{-1}$) a nebylo jej možné přímo stanovit. Závěrem lze konstatovat, že obsah kovu zjištěný technikou DGT je o jeden až tři řády nižší než obsah zjištěný vyluhováním dusičnanem sodným, které je považováno za postup charakterizace biologicky dostupné formy kovu v půdě.

Měření technikou DGT odráží koncentraci iontů kovu v půdním roztoku, rychlost doplňování kovu do půdního roztoku a též rychlost transportu v půdě. Tyto faktory mohou značně ovlivňovat záchyt kovů rostlinami. Proto v situacích, kdy je záchyt kovu limitován jeho transportem k membránám kořenového systému více než transportem přes membránu, může technika DGT poskytovat dobré odhady obsahu biologicky dostupných forem kovu v půdě.

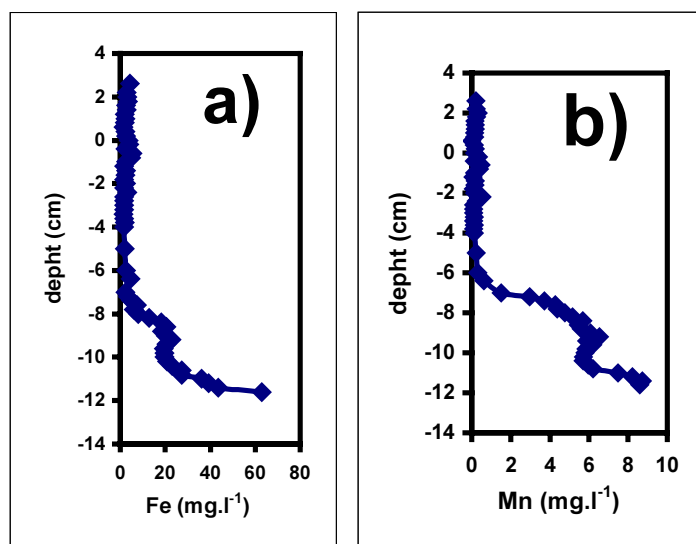
5 Závěr

Techniky DET a DGT představují nově a dynamicky se rozvíjející trend pro přímé měření koncentrací labilních forem kovů v kontrole a tvorbě životního prostředí. Naše současná experimentální práce se zabývá a bude pokračovat i do budoucna na jedné straně využitím těchto nadějných technik při monitoringu průmyslově znečištěných vodných systémů a širším studiem jevů probíhajících v složitých reálných systémech půd a sedimentů a na druhé straně vývojem nových sorpčních gelů pro vybrané specie a vývojem technik samotných. Posouzení kontaminace zatížených sedimentů a půdního horizontu je základním krokem před realizací nových investičních záměrů a předpokladem prevence ekologických škod.

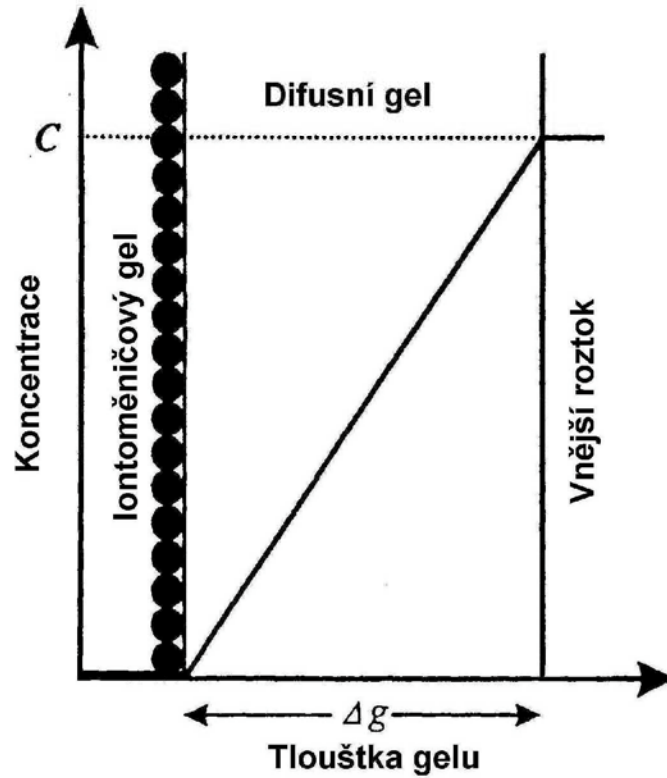
6 Obrazová část



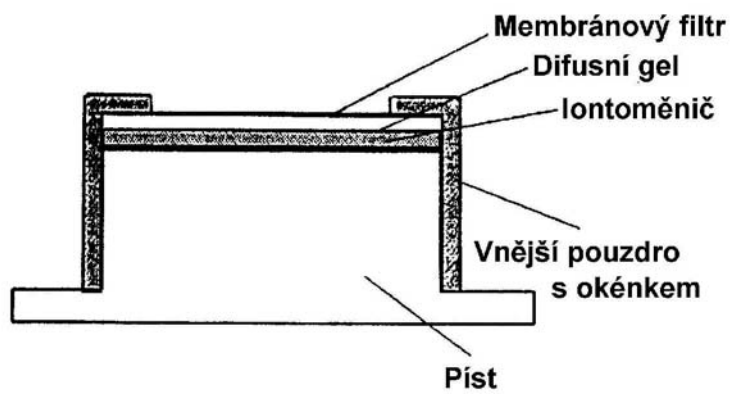
Obr. 1 Dělená DET sonda. Plastiková jednotka s 75 žlábký ($0,1 \times 0,1 \times 1,8 \text{ cm}^3$) a okénko s otvorem $1,8 \times 15 \text{ cm}$ (výrobek DGT Research Ltd., UK)



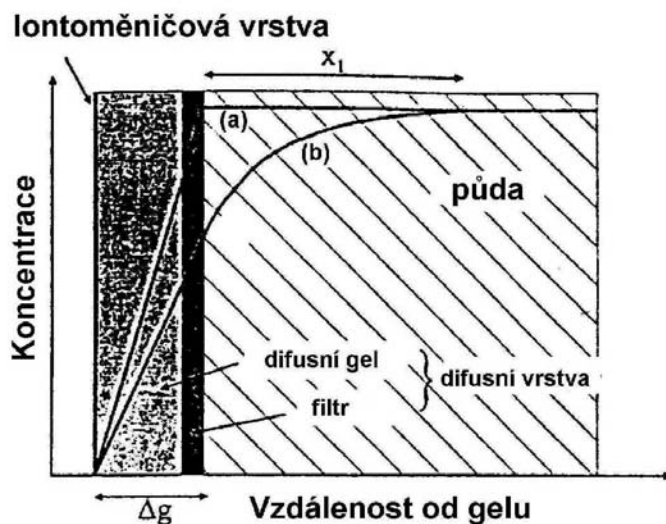
Obr. 2 Hloubkový profil železa (a) a manganu (b) změřený DET sondou aplikovanou v sedimentu řeky Authie (Francie) 24. 4. 2001 během odlivu. Sonda byla ponořena do sedimentu na dobu 7,4 hod. (teplota vody $10 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7,7, salinita 0,2)



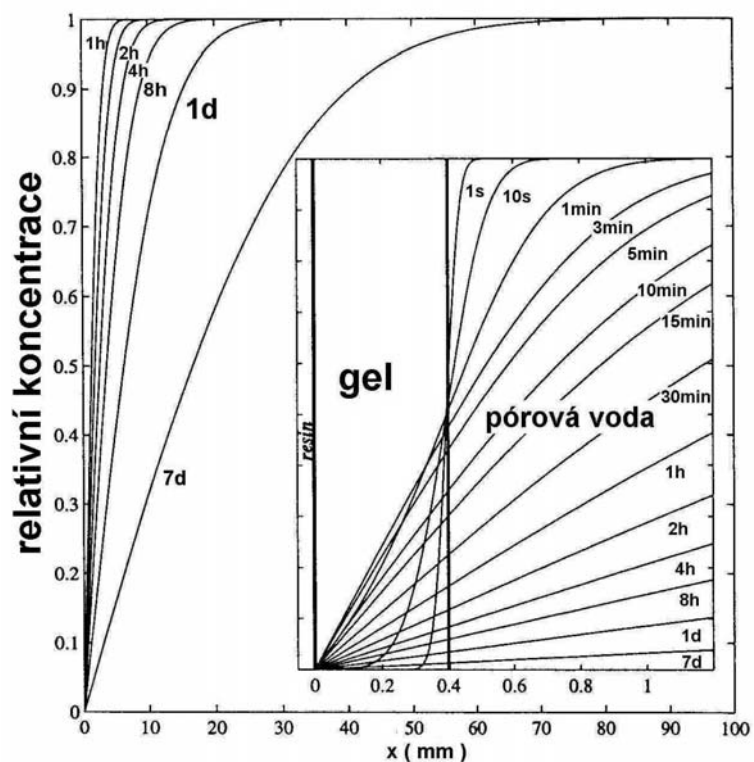
Obr. 3 Schematické zobrazení koncentračního gradientu iontů v uspořádání DGT



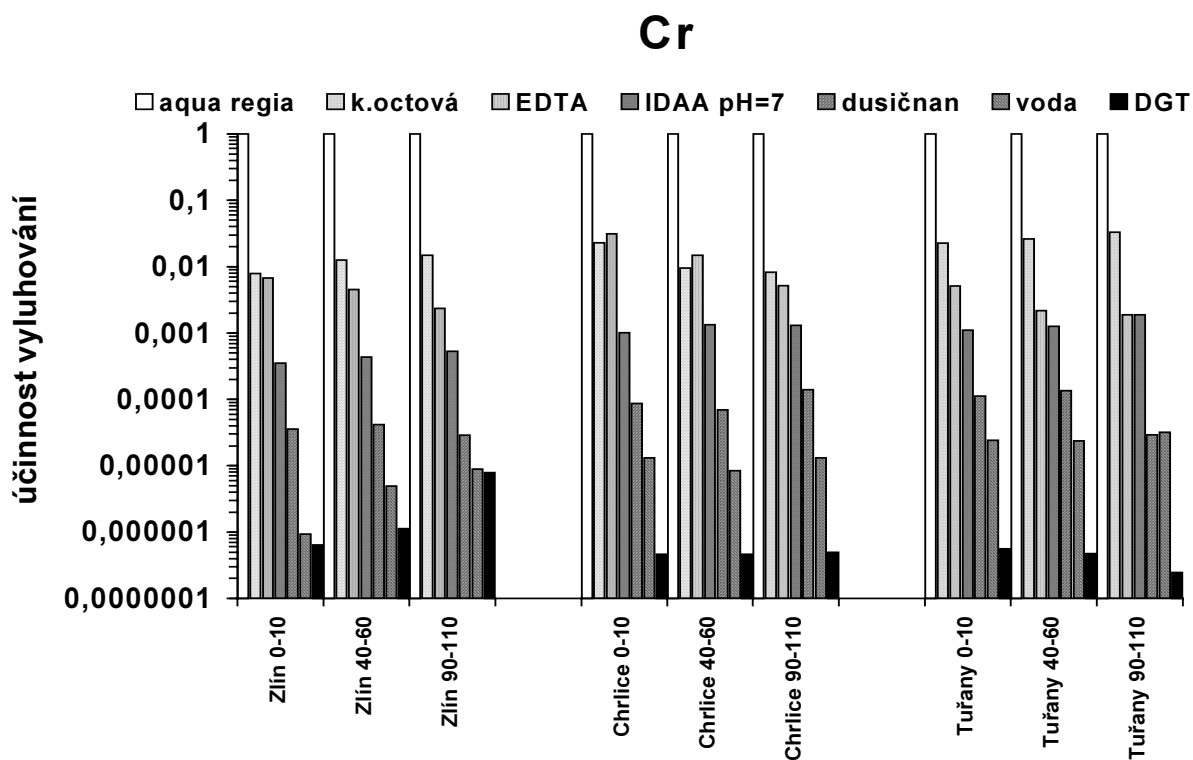
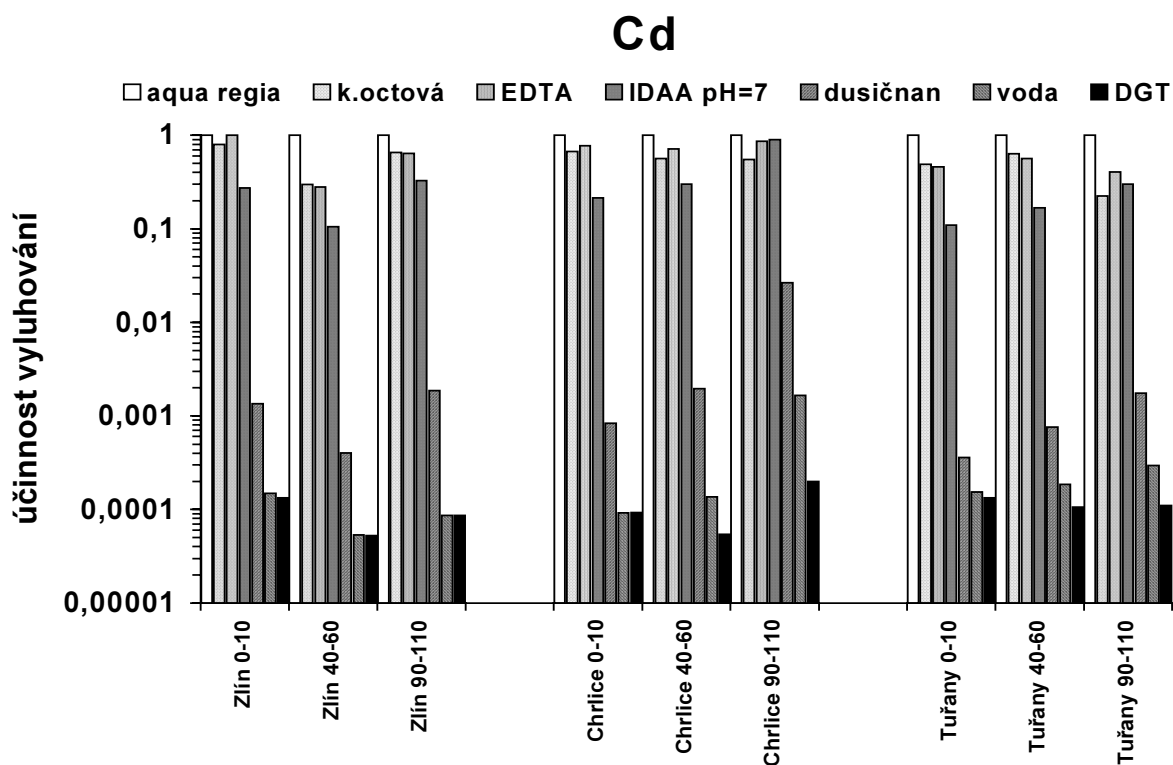
Obr. 4 Schematický řez sondou DGT



Obr. 5 Schematické zobrazení koncentračního gradientu iontů v gelu DGT a v pórové vodě v blízkosti sondy DGT pro případ: **a** – dokonale, **b** – nedostatečně pufovaného roztoku pórové vody



Obr. 6 Schematické zobrazení průběhu koncentračního gradientu iontů v difuzním gelu a jeho blízkosti v závislosti na čase pro případ chemicky nepufrované pórové vody, pro případ řízený pouze difuzí ($x = 0$ odpovídá hranici difuzního a iontoměničového gelu, tloušťka difuzního gelu 0,4 mm, difuzní koeficient $5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)



Obr. 7 Srovnání účinnosti vyluhování různými činidly a výsledků měřených technikou DGT pro různá odběrová místa, půdní horizonty 0–10, 40–60 a 90–110 cm. Účinnost je pro každý horizont vyjadřována ve vztahu k vyluhovatelnému obsahu kovu lučavkou královskou. Sondy DGT byly exponovány při teplotě 25 °C po dobu 2 dnů v půdách o vlhkosti 0,56; 0,50 a 0,375 ml/g pro odběrová místa Zlín, Tuřany a Chrlice.

7 Literatura

1. Tercier, M. L., Buffle, J., Zirino, A., De Vitre, R. R.: *Anal Chim. Acta* **237**, 429–435 (1998).
2. Davison, W., Grime, G. W., Morgan, J. A. W., Clarke, K.: *Natur*, **352**, 323–324 (1991).
3. Davison, W., Zhang, H.: *Nature* **367**, 546–548 (1994).
4. Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G., Buchholtz-ten-Brink, M.: *Mar. Chem.* **30**, 269–315 (1990).
5. Taesdale, P. R., Batley, G. E., Apte, S. C., Webster, I. T.: *Anal. Chem.* **14**, 250–256 (1995).
6. Krom, M. D., Davison, P., Zhang, H., Davison, W.: *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1967–1972 (1994).
7. Mortimer, R. J. G., Krom, M. D., Hall, P. O. J., Hulth, S., Stahl, H.: *Marine Chemistry* **63**, 119–129 (1998).
8. Davison, W., Zhang, H., Grime, G. W.: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1623–1632 (1994).
9. Dočekalová, H., Clarisse, O., Salomon S., Martel, M.: *Talanta* **57**, 145–155 (2002).
10. Zhang, H., Davison, W.: *Anal. Chem.*, **67**, 3391–3400 (1995).
11. Zhang, H., Davison, W., Knight, B., McGrath S.: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 704–710 (1998).
12. Hooda, P. S., Zhang, H., Davison, W., Edwards, A. C.: *European J. Soil Sci.*, **50**, 285–294 (1999).
13. Zhang, H., Davison, W., Miller, S., Tych, W.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 4181–4182 (1995).
14. Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M.: *Anal. Chem.*, **51**, 844–851 (1979).
15. Legret, M.: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **54**, 161–165 (1993).
16. *ISO 11466: 1995 – Soil quality, Extraction of trace elements soluble in aqua regia.*
17. Vyhláška ministerstva životního prostředí ČR č. 13/1994 Sb. Metodika v publikaci: Zbírka, J.: *Analýza půd II, Jednotné pracovní postupy, ÚKZÚZ Brno* (1996).
18. Ure, A. M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B.: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 135–151 (1993).
19. Gupta, S. K., Aten, C.: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 25–46 (1993).
20. Dočekal, B., Smetková, V., Dočekalová, H.: *Chem. Papers*, přijato do tisku.

8 Summary

Reliable measurement of trace species in environmental systems is essential for studies of pollution, trace element cycling, phytoavailability of nutrients and toxic species, for study of processes taking place in sediments and soils, but is difficult, partly because the distribution of chemical species often changes during sampling and storage.

DET, diffusive equilibrium in thin-films technique and DGT, diffusive gradients in thin-films technique, invented by Davison in 1991 [2, 3], overcomes these problems. These techniques provide an *in situ* means of quantitatively measuring labile species in aqueous systems. DET technique relies a similar equilibration principle as peepers, but rather than confining the solution to compartments, it uses a thin film of hydrogel for equilibration with solutes in waters. Using the DGT technique trace metals are measured easily by accumulation them on a selective binding resin after passage through a well-defined diffusive gel layer. The diffusive gel layer used in this work has an open structure that allows free diffusion of inorganic labile species and some metal organic complexes. Gel techniques can be used to distinguish between small and large species, which we have ascribed to inorganic and organic species present in aquatic systems. The discrimination of measured species by DGT is also kinetically based according to similar principles to those of anodic stripping voltammetry [1]. When used in solution, it measures those species that can dissociate within the time it takes for ions to be transported through the diffusion layer (typically minutes). When DGT is applied to sediments and soils, it also measures labile species, but interpretation of measured results needs more other information about this system [11].

The simple plastic assembly can be deployed *in situ* in rivers, lakes, and oceans, sediments or soils and effluents where it automatically separates metal ions from solution. Metals are subsequently analyzed conveniently in the laboratory, by direct measurement of the concentration in gel/resin layer with the techniques capable of analyzing solids or alternatively, metal ions in resin layer can be eluted using a known volume of acid solution. GF AAS or emission spectrometry can be used for the determination of the concentration of ions in the acid eluent. The ICP MS is very useful due to its detection power in this instance.

DET and DGT techniques were tested in model solutions and artificial sediment [9]. The results obtained by DET and DGT techniques applied in real sediments and soils are presented [20].

9 Představení autora



9.1 Strukturovaný životopis

- 1951 18. 3. – narozena ve Velkém Meziříčí, okr. Žďár nad Sázavou
- 1974 červen – ukončení přírodovědecké fakulty UJEP Brno, obor analytická chemie
- 1974 říjen – získání titulu RNDr., UJEP Brno, analytická chemie
- 1974–1994 vědecký pracovník Výzkumného ústavu veterinárního lékařství v Brně, Hudcova 70, 621 32 Brno, specializace: stopová prvková analýza environmentálních materiálů pro účely kontroly znečištění životního prostředí, hygieny potravin, veterinární diagnostiky a ekotoxikologických studií
- 1990 CSc. disertace v oboru analytické chemie na přírodovědecké fakultě Masarykovy Univerzity v Brně na téma: „Modifikátory pro přímé stanovení selenu v tělních tekutinách atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací“
- 1994–dosud vědeckopedagogický pracovník Fakulty chemické VUT v Brně, specializace: stopová prvková analýza environmentálních materiálů metodami atomové spektroskopie, analytická metodologie, speciální analýza, ekotoxikologické studie
- 1997 obhajoba habilitační práce na Fakultě chemické VUT v Brně v oboru analytická chemie na téma: „Stopová prvková analýza biologických materiálů metodami atomové spektroskopie“, získání titulu docent v oboru analytická chemie

9.2 Stáže v zahraničí

Centre for Veterinary and Agrochemical Research, Tervuren, Belgie

1997, 6 týdnů

1998, 6 týdnů

1999, 6 týdnů

Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Université des Sciences et Technologies de Lille, C8, 59655 Villeneuve d'ASCQ, France

2000, 7 měsíců

2001, 2 měsíce

2002, 1 měsíc

9.3 Původní časopisecké práce

1. H. Klapalová, M. Vrchlabský: Determination of Nb, W, Mo and Ta in Steels; Hutnické listy, 31, 356 (1976).
2. H. Dočekalová, B. Dočekal, M. Vrchlabský: Die Verwendung vom Computer bei der simultanen Mo, W, Nb – Bestimmung im Stahl; Scripta Fac.Sci.Nat. UJEP Brunensis Chemie 1., 35–40 (1976).
3. R. Jílek, H. Dočekalová, Z. Slovák: Selective sorbents based on Penicillium chrysogenum mycelium. Sorption of cations; Chemický průmysl, 139–143 (1979).
4. Z. Slovák, H. Dočekalová: Elektrothermische Atomisierung von Quecksilber bei Anwesenheit von Thiolhaltigen Verbindungen; Anal. Chim. Acta 115, 111–119 (1980).
5. M. Malíková, E. Urbanová, V. Gajdůšková, J. Mašek, H. Dočekalová: The Occurrence of Foreign Substances in Raw and Pasteurized Milk, Veter.Med., 28, 10, 633–640 (1983).
6. V. Gajdůšková, J. Bartoš, M. Malíková, J. Mašek, E. Urbanová, Z. Matyáš, H. Dočekalová: Incidence of Additives in Ready-to-eat Meals in Large-volume Packings, Čs. Hyg., 28, (5), 253–259 (1983).
7. M. Mandl, H. Dočekalová: Use of Respiration Activity of Thiobacillus ferrooxidans for the Specific Determination of Iron (II,III); Folia Microbiol., 30, 105–109 (1985).
8. J. Mašek, J. Gilka, H. Dočekalová: A note on an effect of sodium monensinate supplements on the level of some chemical elements in the organs and muscle of feedlot steers; Anim.Prod., 40, 511–513 (1985).
9. J. Raszyk, Z. Knotek, V. Gajdůšková, J. Mašek, H. Dočekalová, et al.: Physical, Chemical and Biological Examination of Dust Deposition in Large Pig-Fattening Houses, Veter. Med., 31, 4, 233–244 (1986).
10. J. Raszyk, J. Černá, V. Pleva, F. Šišák, J. Mašek, H. Dočekalová, J. Bartoš, M. Neumannová, V. Gajdůšková, J. Willomitzer, J. Wiktora, J. Vodičková, M. Šmíd, B. Valíček, O. Fischer, V. Mádr, M. Machatková, S. Hála, J. Rovenský: Biological, Chemical and Pathohistological Examination of Skin in Fattened Pigs with papular Dermatitis, Veter. Med., 31, 10, 609–620 (1986).
11. J. Raszyk, V. Gajdůšková, J. Mašek, H. Dočekalová, J. Bartoš, M. Neumannová, F. Pecka, J. Rovenský, A. Zrůnek, R. Chmela: Trends of Changes in the Content of Contaminants in Feed Mixtures and in Pigsty Dust Deposition in Large Pig-Houses, Veter. Med., 31, 733–738 (1986).
12. J. Raszyk, J. Mašek, H. Dočekalová, V. Gajdůšková, J. Bartoš, M. Neumannová, J. Rovenský, A. Zrůnek, R. Chmela, Z. Hanáček: Chemical Examination of the Body Organs of Fattened Pigs with Papular Dermatitis, Veter. med., 32, 1, 19–26 (1987).

13. J. Gilka, V. Gajdůšková, M. Malíková, J. Mašek, H. Dočekalová, R. Hais, A. Láníková, M. Pavlasová: Foreign Substances in the Meat and Organs of Bulls and Pigs after Administration of Paste from Households and Food-Industry Waste, including Paste with Poultry Litter, *Veter. Med.*, 32, 12, 721–730 (1987).
14. J. Raszyk, J. Rubeš, V. Gajdůšková, L. Rodák, M. Toman, J. Mašek, H. Dočekalová, M. Neumannová, Z. Hořínová, J. Bartoš, J. Černá, F. Šišák, J. Štěrbová, J. Rovenský, A. Zrůnek, R. Chmela: Etiology and Pathogenesis of Papular dermatitis in Fattened Pigs, *Veter. Med.*, 32, 8, 479–488 (1987).
15. J. Raszyk, J. Mašek, H. Dočekalová: The Contents of Chemical Elements in the Bristles of fattened Pigs, *Veter. Med.*, 33, 5, 273–279 (1988).
16. J. Rubeš, J. Raszyk, Z. Hořínová, V. Gajdůšková, J. Mašek, H. Dočekalová, J. Bartoš, M. Neumannová: Monitoring the Chromosomal Mutations of pigs in Large Herds, *Veter. Med.*, 33, 3, 143–150 (1988).
17. J. Raszyk, V. Gajdůšková, J. Mašek, H. Dočekalová, J. Bartoš, M. Neumannová: Content of Chemical Elements, Pesticides, Polychlorinated Biphenyls and Aflatoxin B1 in Feeding Mixtures, Drinking Water for Livestock and in Sedimented Dust in Large Scale Pigsties, *Čs. Hyg.*, 34, (4) 201–206 (1989).
18. J. Gilka, P. Jelínek, B. Janková, P. Knessel, P. Krejčí, J. Mašek, H. Dočekalová: Amino Acid Composition of Some Chemical Elements in the Tissue of Male Lambs Fed Monensin or Lasalocid; *Meat Science*, 25, 273–280 (1989).
19. B. Vojtíšek, J. Hamřík, B. Hronová, H. Dočekalová, I. Diblíková: The Effect of Dry Standing Time in Cows in a Herd with the Obesity Syndrome on Selected Metabolism Parameters of the Cows and on the State of the Calves, *Veter. Med.*, 35, 513–521 (1990).
20. H. Dočekalová, B. Dočekal, J. Komárek, I. Novotný: Determination of selenium by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part I. Chemical modifiers; *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 6, 661–668 (1991).
21. J. Raszyk, H. Dočekalová, J. Rubeš, S. Navrátil, J. Mašek, L. Rodák: Experimental Chronic Phenylmercury Chloride Intoxication in Pigs, *Veter. Med.*, 37, 379–391 (1992).
22. J. Raszyk, H. Dočekalová, J. Rubeš, V. Gajdůšková, J. Mašek, L. Rodák, J. Bartoš: Ecotoxicological Relations on a Large Pig Fattening Farm Located in a Lignite Mining Area and Near a Solid Fuel Power Plant, *Veter. Med.*, 37, 435–448 (1992).
23. M. Mandl, P. Matulová, H. Dočekalová: Migration of arsenic (III) during bacterial oxidation of arsenopyrite in chalkopyrite concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 38, 429–431 (1992).
24. I. Herzig, J. Hampl, H. Dočekalová, B. Pisaříková, J. Vlček: The Effect of Sodium Humate on Cadmium Deposition in the Chicken Organs, *Veter. Med.*, 39, 4, 175–185 (1994)
25. V. Koutník, H. Dočekalová: Selenium Distribution in Oat Plants Sown During Ontogenesis, *Rostlinná výroba*, 40, 163–172 (1994).
26. V. Koutník, H. Dočekalová: The Ratio of Selenium in the Vegetative Parts of Sown Oats and in Its Parts Suitable for Food Purposes, *Potr. Vědy*, 12, (6), 467–473 (1994).
27. J. Raszyk, K. Nezveda, H. Dočekalová: The Presence of Harmful Chemical Elements (Hg, Cd, Pb) in the Stable Environment for Pig Herds, *Veter. Med.*, 41, 207–211 (1996).

28. J. Raszyk, V. Gajdůšková, R. Ulrich, H. Dočekalová: Evaluation of the Presence of Harmful Pollutants in Fattened Pigs, *Veter. Med.*, 41, 261–266 (1996).
29. M. Mandl, D. Hrbáč, H. Dočekalová: Inhibition of iron (II) oxidation by arsenic (III, V) in *Thiobacillus ferrooxidans*: effect on arsenopyrite bioleaching; *Biotechnol. Lett.*, 18, 333–338 (1996).
30. J. Raszyk, M. Toman, V. Gajdůšková, K. Nezveda, H. Dočekalová, J. Salava, J. Palác: Effects of Environmental Pollutants on the Porcine and Bovine Immune Systems, *Vet. Med.*, 42, 313–317 (1997).
31. M. Hoenig, H. Dočekalová, H. Beaten: Study of Matrix Interferences in Trace Element Analysis of Environmental samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Ultrasonic Nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 195–199 (1998).
32. K. Zpěváková, H. Dočekalová: Imobilizace arsenitanových a arseničnanových aniontů v materiálech na bázi modifikovaných popílkových kompozitů, *Envirochemica 99*, Praha, *Chemické listy* 10, 647 (1999).
33. M. Hoenig, F. Piscaglia, H. Dočekalová: Difficultés associées au dosage des éléments traces par spectrométrie atomique d'absorption et d'émission, *Spectra Analyse*, 215, 21–26 (2000).
34. M. Hoenig, H. Dočekalová, H. Beaten: Additional considerations for trace element analysis of environmental matrices using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization, *Analisis*, 28, 419–425 (2000).
35. E. Vassilleva, H. Dočekalová, H. Beaten, S. Vanhentenrijk, M. Hoenig: Revisitation of mineralization modes for arsenic and selenium determinations in environmental samples, *Talanta*, 54, 187–196 (2001).
36. H. Dočekalová, O. Clarisse, S. Salomon, M. Wartel: Use of constrained DET probe for a high-resolution determination of metals and anions distribution in sediment pore water, *Talanta*, 57, 145–155 (2002).
37. V. Smetková, B. Dočekal, J. Suchý, H. Dočekalová: Stanovení olova, kadmia a rtuti v krevní plazmě kočky domácí, *Chemické listy*, 96, 156–161 (2002).
38. B. Dočekal, V. Smetková, H. Dočekalová: Characterization of Czech Soils by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Technique, *Chem. Papers*, in press.

Uvedené práce mají do února 2003 101 citaci v SCI.

Hana Dočekalová je

- spoluautorkou 24 prací představených na mezinárodních konferencích a 56 prací představených na národních konferencích a 55 výzkumných zpráv oponovaných na VÚVel v Brně,
- garantkou předmětu Environmentální analýza a Instrumentální a strukturní analýza na Fakultě chemické VUT v Brně,
- garantkou předmětu Chemie na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně.