

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ
Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Ing. Veronika Smetková

**VÝVOJ METOD PRO STANOVENÍ FOREM
EKOTOXIKOLOGICKY VÝZNAMNÝCH PRVKŮ
V PŘÍRODNÍCH SYSTÉMECH**

DEVELOPMENT OF THE METHODS FOR DETERMINATION OF SPECIES
OF ECOTOXICOLOGICALLY IMPORTANT ELEMENTS
IN THE ENVIRONMENT

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Obor: Chemie životního prostředí
Školitel: Doc. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
Oponenti: Prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.
Doc. RNDr. Mária Žemberyová, CSc.
Assoc. Prof. Michel Hoenig, Ph.D.

Datum obhajoby: 30. 3. 2004

Klíčová slova

DGT technika, stopové kovy, půdy, sedimenty, huminové kyseliny.

Keywords

DGT technique, trace metals, soils, sediments, humic acid.

Místo uložení práce

Areálová knihovna FCH VUT v Brně

OBSAH

OBSAH.....	3
1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	5
1.1 Úvod.....	5
1.2 <i>In situ</i> vzorkovací difúzní gelové techniky	6
1.2.1 <i>DET</i> technika.....	6
1.2.2 <i>DGT</i> technika.....	6
2 CÍL PRÁCE.....	10
3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	10
4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE	11
4.1 Použití <i>DGT</i> techniky pro stanovení kovů v půdách	11
4.2 Aplikace difúzních gelových technik v sedimentech.....	16
4.3 Studium vlivu přítomnosti huminových kyselin při stanovení kovů <i>DGT</i> technikou	18
5 ZÁVĚR.....	21
6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	23
7 CURRICULUM VITAE	25
8 ABSTRACT	28
9 SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI, ABSOLVOVANÝCH KONFERENCÍ A ZAHRANIČNÍCH POBYTŮ.....	26
9.1 Časopisecké vědecké publikace	26
9.2 Příspěvky ve sbornících z konferencí v cizím jazyce	26
9.3 Příspěvky ve sbornících z konferencí v češtině	27
9.4 Řešené projekty.....	27
9.5 Zahraniční stáže	28

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 ÚVOD

V posledních letech se do pozornosti světové veřejnosti dostává problematika vlivu rozvinutých lidských aktivit na environmentální systém. Průmysl, doprava, spotřební způsob života a z nich plynoucí vysoká spotřeba surovin a následná produkce různého typu znečištění negativním způsobem ovlivňují rovnovážné fyzikální, chemické či biologické přírodní procesy. Velký význam má proto sledování kvality životního prostředí, resp. míry jeho znečištění.

Je všeobecně známo, že některé látky jsou pro život nezbytné, avšak jejich nadbytek v systému může působit toxicky na živé organismy. Esencialita, biodostupnost i toxicita silně souvisejí nejen s koncentrací látky ve sledovaném systému, ale i s její chemickou formou. Forma výskytu látky závisí jak na vlastnostech této látky, tak i na vlastnostech celého ekosystému. Z tohoto důvodu je při analýze životního prostředí pozornost zaměřena na stanovení různých forem anorganických i organických látek přírodního či antropogenního původu, které se však v ekosystému často vyskytují pouze ve stopových a ultrastopových koncentracích.

Klasické přístupy stanovení obsahu látky ve vzorku jsou založeny na odběru vzorku, jeho transportu a skladování, následných přípravných krocích v laboratoři a aplikaci vhodné analytické metody. Tyto operace jsou však často spojeny s fyzikálně-chemickými změnami, které se mohou projevit ve změnách rozdělení forem látky. V současnosti je proto snaha hledat možnosti *in situ* stanovení, které představují nejlepší způsob, jak se vyhnout případným transformačním změnám. K hlavním přednostem *in situ* měření patří nejen eliminace řady nežádoucích vlivů spojených s manipulací se vzorkem, ale i možnost získání detailních časových („real-time“) a prostorových dat či možnost měření koncentračních gradientů a toků látek na přírodních rozhraních [1].

Vývoj *in situ* metod je však velmi složitý a často zdlouhavý. Přes více než desetiletý výzkum v této oblasti je v dnešní době možné mluvit teprve o počátcích praktického používání vyvinutých *in situ* metod [1].

Mezi nejběžnější *in situ* metody analýzy vodných systémů patří např. použití elektrod, které kontinuálně zaznamenávají informace o koncentraci definovaných chemických forem ve sledovaném systému [2-4]. Dalším typem *in situ* měření je periodický záznam dat při *in situ* použití voltametrických technik [5]. Třetí typ měření je spojený s *in situ* vzorkováním založeným na difúzi analytu semipermeabilní membránou do vzorkovacího média a jeho následnou analýzou v laboratoři. Mezi tento typ měření patří dialýza, technika difúzní rovnováhy v tenkém filmu (DET technika) a technika difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT technika) [6].

1.2 *IN SITU* VZORKOVACÍ DIFÚZNÍ GELOVÉ TECHNIKY

1.2.1 DET technika

V roce 1991 byl v odborném periodiku *Letters to Nature* publikován článek s názvem „*Distribution of dissolved iron in sediment pore water at submillimetre resolution*“ [7]. Autoři popisují možnost využití nově vyvinuté techniky založené na ustavení difúzní rovnováhy v tenkém filmu gelu umístěném v jednoduché plastové sondě do sedimentu pro stanovení hloubkového profilu Fe(II) s vysokým prostorovým rozlišením.

Od roku 1991 byla tato technika, označovaná jako DET technika (Diffusive Equilibration in Thin films technique, Technika difúzní rovnováhy v tenkém filmu), systematicky studována [8,9] a aplikačně rozvíjena. Do dnešní doby byla použita v řadě studií, především pro sledování hloubkových profilů iontů v pórových vodách sedimentů. Konkrétně byla DET technika použita při studiu hloubkových profilů iontů majoritních prvků Fe²⁺ [10] a Mn²⁺ [8,11-14], Ca²⁺ [15], Mg²⁺ a K⁺ [16], iontů prvků minoritních i stopových Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn aj. [13], či U, Mo, Re [17], aniontů Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ [13,15,18,19], při sledování alkality systému a celkového obsahu CO₂ [15].

Tenký film, který slouží jako vzorkovací medium, tvoří vrstva inertního polyakrylamidového nebo agarosového hydrogelu. Vrstva gelu o tloušťce menší než 1 mm je společně s membránovým filtrem utěsněna v podélné plastové vzorkovací sondě, která je aplikována do sedimentů. Po aplikaci sondy dojde během několika minut k ustavení rovnováhy mezi gelem a okolním prostředím. Koncentrace látky v exponovaném gelu je následně stanovena vhodnou analytickou metodou, a to přímo metodou PIXE či ICP-MS s laserovou ablací nebo po eluci látky z gelu vhodným médiem a použitím některé z metod roztokové analýzy.

1.2.2 DGT technika

Technika difúzního gradientu v tenkém filmu – DGT technika, Diffusive Gradient in Thin films technique byla popsána v roce 1993 na Lancasterské Universitě výzkumnou skupinou v čele s Williamem Davisonem a Hao Zhang [20].

DGT technika umožňuje selektivní *in situ* měření iontů stopových kovů [20-27], radionuklidů [28], fosfátů [29] a sulfidů [30]. Má také schopnost prekoncentrace. DGT techniku lze použít pro stanovení časově průměrných koncentrací látek při monitorování vodných systémů, pro sledování toků látek v sedimentech a půdách, pro speciální analýzu se zaměřením na labilní anorganické a organické formy kovů nebo pro odhad biodostupnosti kovů v půdách. DGT technika umožňuje také sledování hloubkových profilů látek v sedimentech. Existují i studie, v nichž je uvedená technika použita pro stanovení termodynamických a kinetických konstant jakými jsou distribuční koeficienty kovů charakterizující rozdělení labilních forem kovů mezi pevnou fázi a pórovou vodu a rychlostní konstanty procesů uvolňování kovů z pevné fáze do pórové vody v sedimentech [31-35].

DGT technika využívá dva typy polyakrylamidových gelů – difúzní a sorpční. Oba typy gelů jsou společně s membránovým filtrem utěsněny v malé plastové DGT vzorkovací jednotce ve tvaru pístu. Sledované látky, nejčastěji ionty kovů, difundují prstencovitým otvorem DGT vzorkovací jednotky o ploše A (cm^2) difúzní vrstvou známé tloušťky Δg (cm). Následně jsou vázány vhodným sorbentem, zakotveným v sorpčním gelu. Pro stanovení stopových kovů se používá sorbent s iminodiocetovou funkční skupinou - Chelex-100.

Množství kovu M (ng) vázaného během doby expozice t (s) v sorpčním gelu se stanoví po eluci sorpčního gelu kyselinou dusičnou metodami atomové absorpční nebo emisní spektroskopie. Schéma uspořádání DGT vzorkovací jednotky a princip DGT techniky jsou znázorněny na obr. 1.

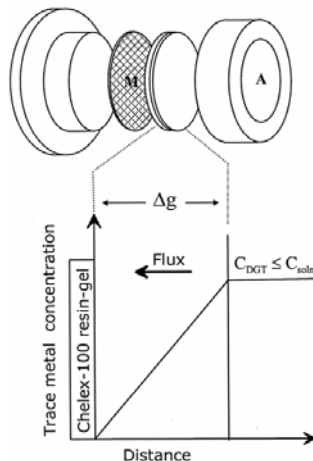
Během krátké doby po aplikaci DGT vzorkovací jednotky dochází k ustavení lineárního koncentračního gradientu, který tvoří základ pro kvantitativní interpretaci měření. Tok kovu difúzní vrstvou F ($\text{ng}/\text{cm}^2\text{s}$) je určen 1. Fickovým zákonem difúze:

$$F = D \cdot C / \Delta g = M / (A \cdot t) \quad (1)$$

kde D (cm^2/s) je difúzní koeficient a C (ng/ml) koncentrace kovu v roztoku.

Pro výpočet koncentrace kovu v systémech, kde koncentrace v okolí DGT vzorkovací jednotky je konstantní, pak platí následující vztah:

$$C_{DGT} = M \cdot \Delta g / (D \cdot A \cdot t) \quad (2)$$



Obr. 1: Schéma uspořádání DGT vzorkovací jednotky a vyjádření principu DGT techniky (převzato z [22])

Vyjádření výsledků jako koncentrace kovů stanovené DGT technikou dle vztahu (2) je používáno pro interpretaci měření v dostatečně míchaných roztocích či proudících vodných systémech. Interpretace výsledků DGT měření v půdách a sedimentech je složitější. Půdy a sedimenty jsou složité přírodní systémy, ve kterých odčerpání kovů z půdního roztoku či pórové vody v okolí DGT vzorkovací jednotky vyvolává další pochody vedoucí k obnovení původního stavu. Může

docházet k uvolňování labilních forem kovů do půdního roztoku či pórové vody sedimentů a/nebo difúzi mobilních forem kovů ze vzdálenějších míst sledovaného systému.

Možnou odezvu půdy či sedimentu na aplikaci DGT techniky lze popsat následujícími způsoby [29]:

1. Systém je schopen dostatečnou rychlostí uvolňovat labilní formy kovů z pevné fáze, a tak vyrovnávat úbytek kovů spojený s jejich vazbou v sorpčním gelu. Koncentrace kovů v okolí DGT vzorkovací jednotky je konstantní a DGT měření za této situace poskytuje informace o koncentraci kovů v půdním roztoku či pórové vodě sedimentů.
2. V systému nedochází k uvolňování labilních forem. Na úbytek kovů reaguje systém pouze difúzí mobilních forem ze vzdálenějších míst od DGT vzorkovací jednotky. Tok kovů jednotkou postupně klesá a koncentrační gradienty jsou v každém časovém okamžiku definovány 2. Fickovým zákonem difúze.
3. Systém má schopnost do určité míry úbytek kovů vyrovnávat. Rychlost uvolňování labilních forem však není dostatečná. Tok kovů také v tomto případě postupně klesá, avšak pomaleji než je tomu ve způsobu uvedeném v bodě 2. Koncentrační gradienty v tomto případě neodpovídají 2. Fickovu zákonu.

Pro posouzení výše uvedených možností odezvy systému při aplikaci DGT techniky se používá porovnání koncentrace kovu stanovené DGT technikou (C_{DGT}) s nezávislou metodou (C), např. ET AAS či ICP AES. Hodnota podílu C_{DGT}/C umožňuje určit jeden z výše uvedených způsobů odezvy půdy či sedimentu na úbytek kovů v důsledku vazby v DGT vzorkovací jednotce.

Výsledky aplikace DGT měření v půdách a sedimentech jsou proto obvykle interpretovány jako střední toky kovů systémem. *In situ* aplikace DGT techniky v sedimentech umožňuje sledovat hloubkové profily toků kovů s jemným rozlišením, které je nezbytné pro detailní charakterizaci procesů probíhajících v sedimentu [6,11,36-38]. Tím DGT technika poskytuje důležité údaje pro studium koloběhu prvků v životním prostředí či odhad možné kontaminace vod starými zátěžemi v případě změn podmínek, např. během střídání ročních období nebo při povodních. Výsledky aplikace DGT techniky v půdách mohou pak sloužit k odhadu biodostupnosti kovů [39-42].

Problematika biodostupnosti kovů v půdách je velmi složitá. Pro odhad příjmu kovů kořeny rostlin však není důležitá znalost konkrétních procesů. Zásadní význam má celkový tok přijatelných (tj. biodostupných) forem kovů ke kořenům rostlin.

Po aplikaci DGT vzorkovacích jednotek jsou kovy v jejím okolí odčerpávány podobně jako v okolí kořenů rostlin. DGT technika tak vazbou kovů v sorpčním gelu simuluje příjem kovů kořeny rostlin, vyvolává odezvu půdního systému na odčerpání kovů a umožňuje tyto procesy kvantitativně postihnout. Ve srovnání

s vyluhovacími postupy používanými pro charakterizaci půd se díky pasivnímu *in situ* nedestruktivnímu způsobu vzorkování DGT technika stává jednoduchým nástrojem poskytujícím o biodostupnosti kovů reálné informace. Lze předpokládat, že právě tato oblast použití DGT techniky bude v blízké době intenzivně rozvíjena.

Jak již bylo zmíněno, DGT technika umožňuje speciální analýzu. Rozeznává mezi jednotlivými formami kovů z hlediska velikostního a z hlediska schopnosti disociace komplexních forem v průběhu difúze vrstvou gelu.

Pro stanovení velikostně odlišných forem kovů je určující velikost pórů gelu tvořícího difúzní vrstvu. Pro běžné aplikace DGT techniky je používán polyakrylamidový (APA, „agarosepolyacrylamide“) gel s velikostí pórů > 5 nm. Tento typ difúzního gelu umožňuje volnou difúzi iontů, hydratovaných iontů kovů, jakož i difúzi složitějších látek, např. komplexů kovů s huminovými kyselinami. Aplikací DGT vzorkovací jednotky s difúzní vrstvou APA gelu jsou získány informace o mobilních anorganických a organických formách iontu ve sledovaném systému [22,24,43-44].

V literatuře [44] je dále popsán tzv. RG („restric“) gel s velikostí pórů < 1 nm umožňující téměř volnou difúzi iontů a hydratovaných iontů kovů, ale zabráňující difúzi složitějších komplexních sloučenin. Aplikací RG gelu jsou získány informace pouze o mobilních anorganických formách [22,44-45].

Odlišným složením gelů tedy DGT technika umožňuje *in situ* stanovení mobilních anorganických a/nebo organických forem komplexů kovů.

Základní možnosti rozlišení forem dle schopnosti jejich disociace v průběhu difúze vrstvou gelu lze zjednodušeně popsat podle chování komplexních forem (*MeL*) při měření [43]:

1. Volný ion kovu *Me* i jeho komplex s organickým ligandem *MeL* přítomné ve sledovaném systému reagují dostatečně rychle se sorbentem. Kov vázaný v tomto komplexu je společně s volným iontem kovu měřen DGT technikou. Formu *MeL* lze označit za labilní komplex.
2. Pouze volný ion kovu *Me* je vázán v sorpční gelu. Komplex *MeL* nereaguje se sorbentem a nedochází ani k jeho disociaci během difúze vrstvou gelu. Kov vázaný v komplexu *MeL* není DGT technikou měřen a komplex *MeL* lze označit za inertní.
3. Komplex *MeL* nereaguje se sorbentem. Je však schopný disociovat v průběhu difúze vrstvou gelu. Rozhodující vliv při měření pak má kinetika výměny mezi formami *Me* a *MeL*. Celkové množství kovu měřené DGT technikou závisí na tloušťce difúzní vrstvy. Ta určuje dobu, během níž může tzv. částečně labilní komplex *MeL* disociovat.

Rozlišení forem je možné ovlivnit také volbou sorbentů s různou selektivitou. Tímto je dosaženo změn v podmíněné stabilitě (labilitě) komplexních forem. Oblast použití různých typů sorbentů pro rozlišení jednotlivých forem je doposud velmi málo prozkoumána.

2 CÍL PRÁCE

Disertační práce byla zaměřena na studium a rozvoj DGT techniky. Všechny experimenty byly provedeny s cílem rozšířit oblast poznání o této nové *in situ* vzorkovací gelové technice o nové informace získané při stanovení stopových množství pětice významných prvků (Cd, Cr, Cu, Ni a Pb). DGT technika byla studována při aplikaci v reálných systémech, a to v půdách a v sedimentech, a v definovaných roztocích v laboratorních podmínkách.

Studium DGT techniky v půdách bylo zaměřeno na stanovení biodostupného podílu kovů, sledování vlivu vlhkosti půdního systému a změny experimentálních parametrů na DGT měření. *In situ* aplikace DGT techniky v sedimentech vedla k získání hloubkových profilů toků kovů s vertikálním rozlišením 0,5 cm. V laboratorních podmínkách byl studován vliv přítomnosti huminových kyselin (HA) v roztocích na množství kovů stanovených DGT technikou.

3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Za účelem studia DGT techniky bylo nutné nejprve zvládnout přípravu dvou typů polyakrylamidových gelů – difúzního a sorpčního. Postup přípravy gelů a DGT vzorkovacích jednotek byl převzat z aplikačních doporučení centra DGT Research Ltd., Velká Británie [46]. Připravené gely byly testovány v roztocích kovů. Výsledky těchto testů prokázaly, že připravené gely mají vlastnosti popsané v [43, 44], a potvrdily použitelnost DGT techniky v podmínkách našeho pracoviště.

Při studiu DGT techniky v půdách byly DGT vzorkovací jednotky aplikovány do suspenzí půdy a vody. Suspenze o známém poměru fází byly připravovány minimálně 24 hodin před aplikací. Z připravených a ekvilibrovaných suspenzí byl před a po expozici DGT techniky odebrán také vzorek půdního roztoku.

Do sedimentu byly *in situ* aplikovány DGT vzorkovací sondy připravené dle [46].

Pro studium DGT techniky v laboratorních podmínkách byly připraveny směsné roztoky Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a HA v 0,05M NaNO₃. Koncentrace každého z kovů byla 50 ng/ml, koncentrace HA se pohybovala v intervalu 0-316 mg/l. pH roztoků bylo upraveno na hodnotu 6,5-7,0.

U všech experimentů byly DGT vzorkovací jednotky po expozici zpracovány následujícím způsobem. Exponované sorpční gely byly vyjmuty z rozložené vzorkovací jednotky a eluovány 1 ml 1M HNO₃. Množství kovů v eluátu bylo stanoveno metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET AAS) na přístroji Perkin-Elmer, model 4110 ZL, vybaveném automatickou longitudiální Zeemanovskou korekcí pozadí.

V průběhu experimentů byly připravovány eluce neexponovaných sorpčních gelů také slepé vzorky. Průměrná hodnota 60 slepých stanovení provedených během experimentální práce byla 0,35±0,21 ng pro Cd; 0,91±0,47 ng pro Cr; 8,3±3,2 ng pro Cu; 4,3±2,0 ng pro Ni a 1,1±0,4 ng pro Pb.

4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

4.1 POUŽITÍ DGT TECHNIKY PRO STANOVENÍ KOVŮ V PŮDÁCH

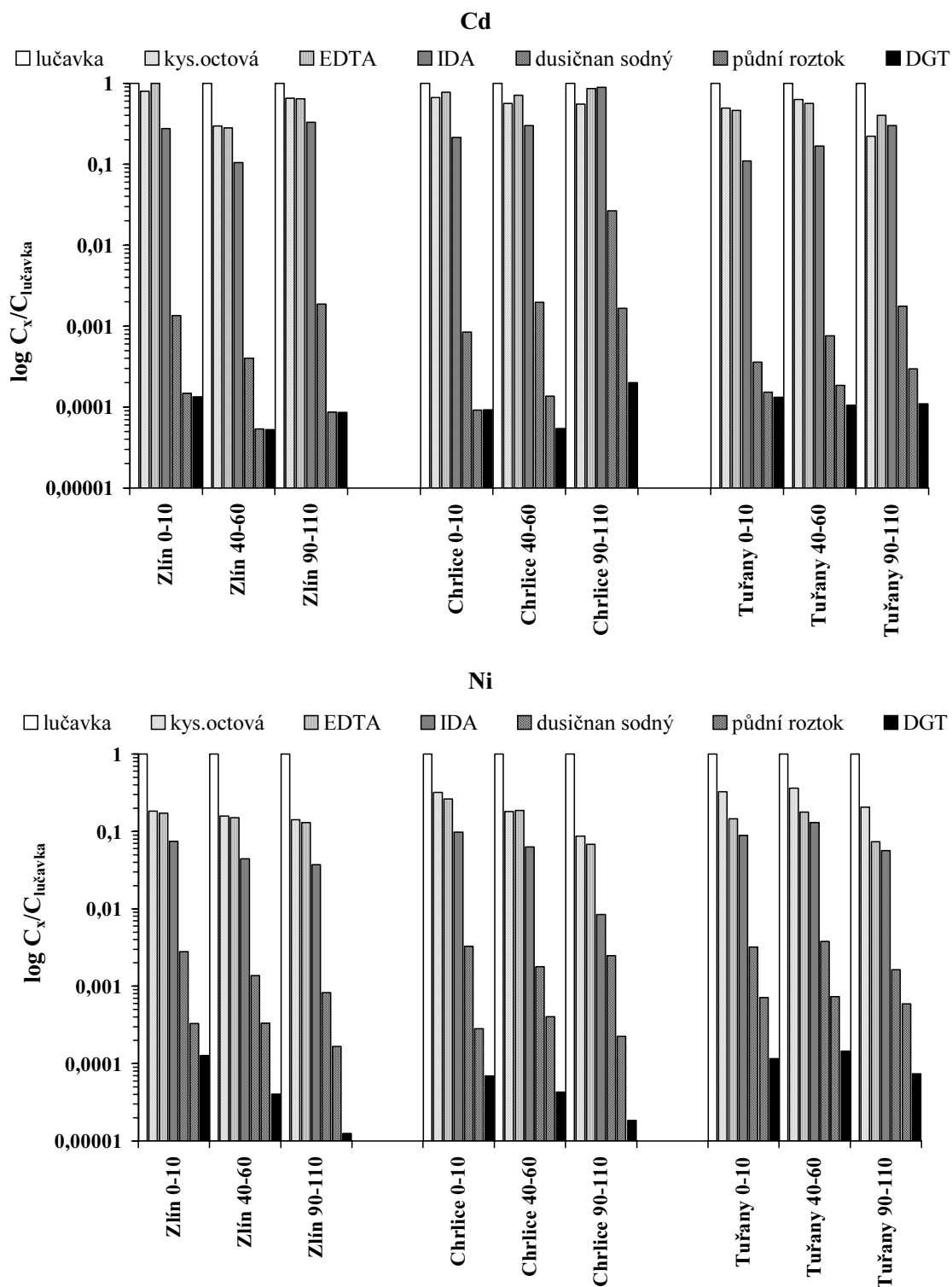
Použití DGT techniky pro stanovení kovů v půdách je oblastí, která je v současné době teprve na počátku svého rozvoje. Tuto skutečnost dokládá omezený počet vědeckých publikací zaměřených na použití DGT techniky pro aplikace v půdách [39-42]. Právě tato oblast použití DGT techniky byla proto předmětem zájmu.

Studium DGT techniky při stanovení kovů v půdách bylo prováděno v úzké spolupráci s Ústavem analytické chemie AV ČR, který poskytl trojici definovaných půd. Půdní vzorky z odběrových lokalit Chrlice, Tuřany a Zlín - půdní horizonty 0-10 cm, 40-60 cm a 90-110 cm, byly studovány a plně charakterizovány v rámci mezinárodního projektu INCO Copernicus – FERTILIA (*Cycling trace metals in sustainable management of agricultural soils. Fertility requires the inventory of input metals. IC15-CT98-0124*) [50].

Výsledky aplikace DGT techniky v trojici definovaných půdních vzorků byly srovnány s výsledky získanými obvykle používanými vyluhovacími postupy pro stanovení kovů v půdách. Jak je z grafického zpracování na obr. 2 patrné, byly při vzájemném srovnání nalezeny několikařádkové rozdíly mezi obsahem kovů stanovených ve výluhách lučavkou královskou, kyselinou etylendiaminotetraoctovou (EDTA), kyselinou iminodioctovou (IDA) či kyselinou octovou a obsahem stanoveným DGT měřením.

Srovnání výsledků získaných výluhem dusičnanem sodným, který je doporučeným vyluhovacím činidlem pro stanovení biodostupného podílu kovů v půdě [51], a DGT měřením dále umožnilo posouzení různých způsobů stanovení obsahu biodostupných forem kovů v půdách. Výsledky, lišící se v daných půdních vzorcích v některých případech až o 3 řády, odrážely odlišnosti v přístupu použitém pro stanovení kovů. Pasivní *in situ* nedestruktivní vzorkovací přístup DGT techniky umožnil ve srovnání s vyluhovacím postupem mnohem věrněji odhadnout skutečné množství biodostupných forem kovů v půdních vzorcích.

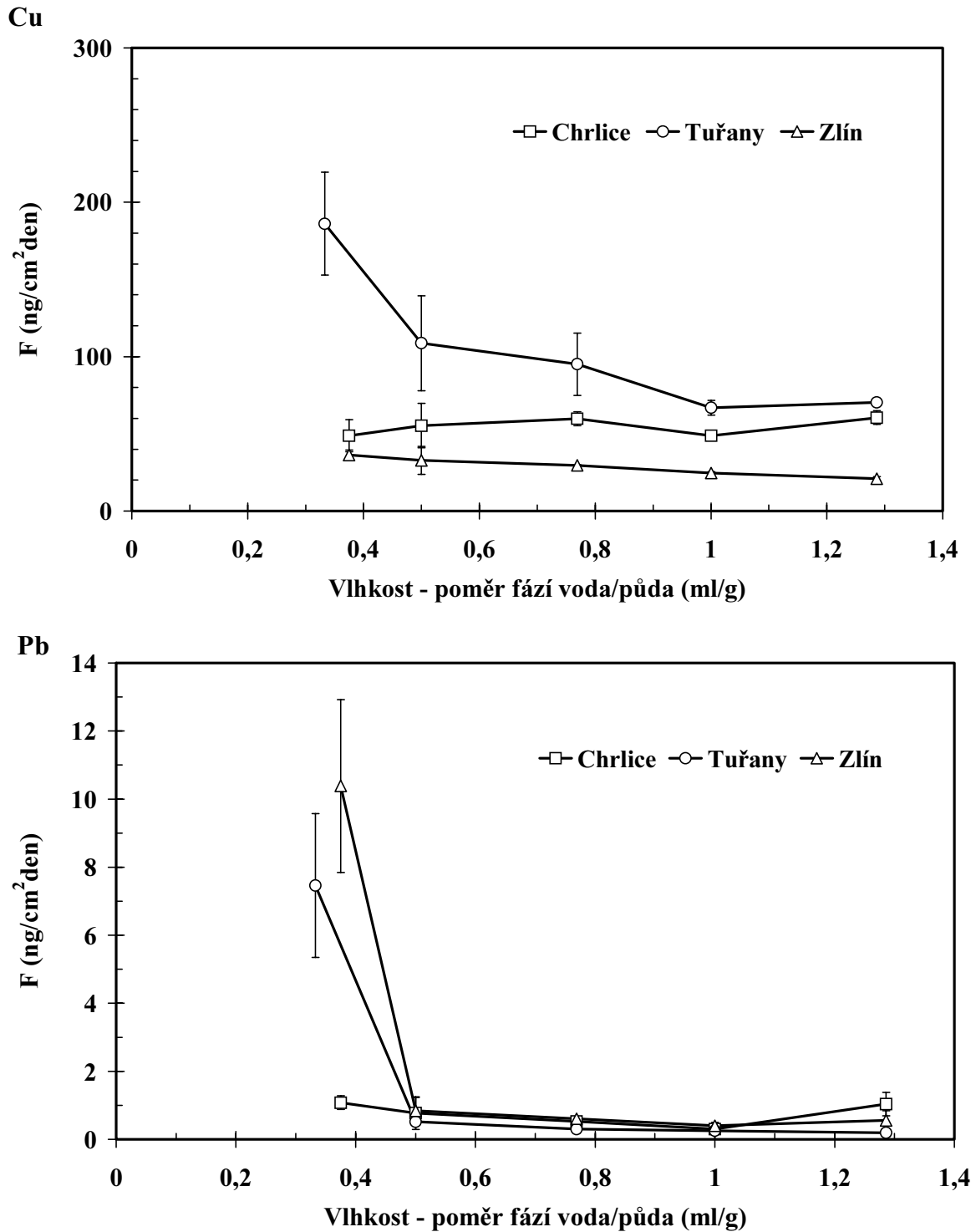
Srovnání výsledků obsahu kovů v jednotlivých půdních horizontech získaných DGT měřením a přímou analýzou půdního roztoku dále umožnilo odhadnout podíl labilních a mobilních forem kovů v půdních vzorcích. Ve většině případů se množství kovů stanovené DGT technikou pohybovalo v jednotkách až desítkách procent množství kovů získaného přímou analýzou půdního roztoku. Výjimku tvořilo Cd, které se v půdách nacházelo ve formě svých labilních a mobilních komplexů (viz obr. 2.) Tato skutečnost potvrzuje předpoklady vycházející z vlastností Cd a jeho chování v přírodních systémech.



Obr. 2: Příklady srovnání výsledků aplikace DGT techniky a vyluhovacích postupů, vztaheno k obsahu kovů získaných vyluhem lučavkou královskou pro Cd a Ni

Dále byla věnována pozornost studiu vlivu vlhkosti půdy na DGT měření. Výsledky vyhodnocené jako toky kovů v závislosti na vlhkosti půdního systému $F = f(\text{vlhkost})$ potvrdily předpoklad, že tok kovů půdním systémem je ovlivněn

vlhkostí půdy. Mezi průběhy závislostí $F = f(\text{vlhkost})$ pro sledované kovy byly však nalezeny rozdíly. Jak dokumentují příklady uvedené na obr. 3, vykazovaly závislosti $F = f(\text{vlhkost})$ pro Cd, Cr a Pb strmější průběh než pro Cu a Ni.



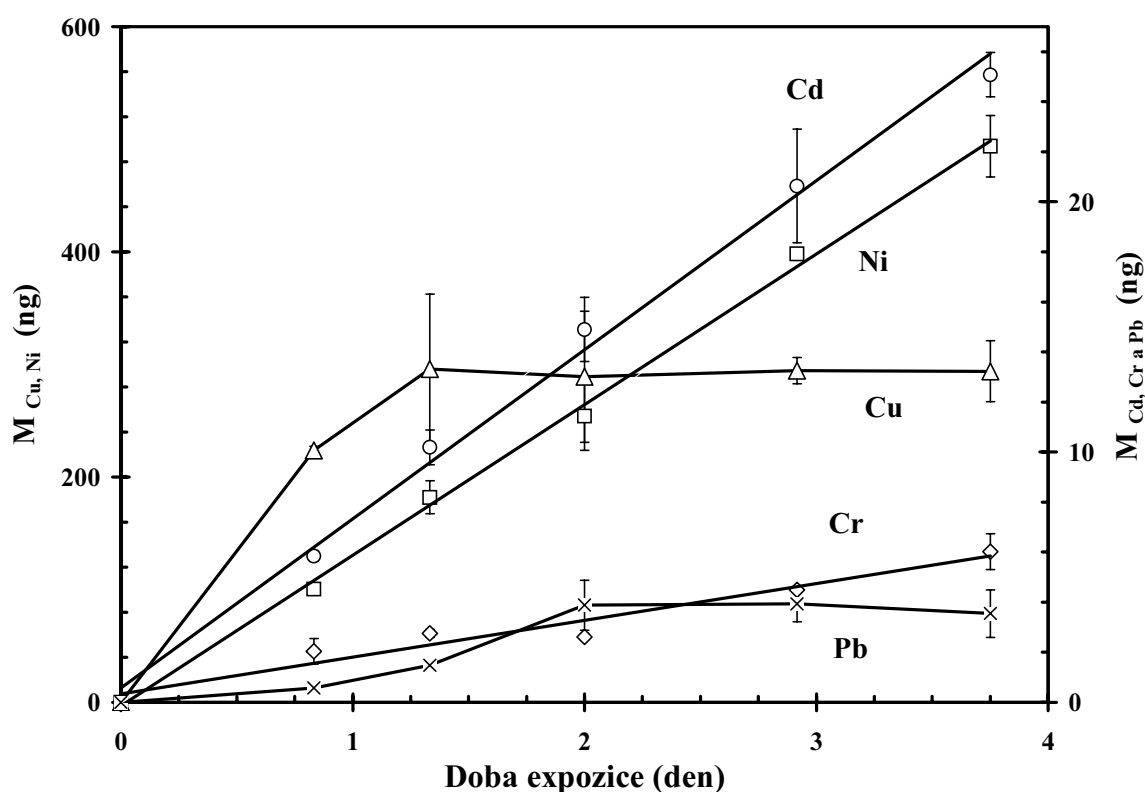
Obr. 3: Závislosti toků kovů na vlhkosti půdy pro Cu a Pb

Z výsledků DGT měření byla vyvozena teorie, která umožnila popis experimentálně získaných závislostí pomocí distribučního koeficientu K_d , distribučního poměru D_e a poměru fází r . Na základě popisu závislostí pomocí uvedených parametrů lze konstatovat, že tok kovů půdním systémem je ovlivněn nejen vlhkostí půdy, ale také vlastnostmi půdního systému souvisejícími s distribucí kovů a afinitou půdy a vody. Teorie dále umožnila vysvětlit rozdíly v chování uvedených skupin kovů. Pozvolný pokles závislosti $F=f(\text{vlhkost})$ je důsledkem nízké hodnoty K_d a důkazem toho, že Cu a Ni jsou v půdě vázány pevněji než Cd, Cr a Pb, pro které je průběh závislostí strmější.

V dalších testech byla pozornost soustředěna na vliv změny experimentálních parametrů, a to rozdílné doby expozice a odlišné tloušťky difúzní vrstvy, na množství kovů stanovených DGT technikou.

Odlišná doba expozice DGT vzorkovacích jednotek umožnila sledovat odezvu půdního systému na odčerpání kovů v důsledku jejich vazby v sorpčním gelu DGT vzorkovací jednotky, a posoudit tak dostupnost jednotlivých forem kovů.

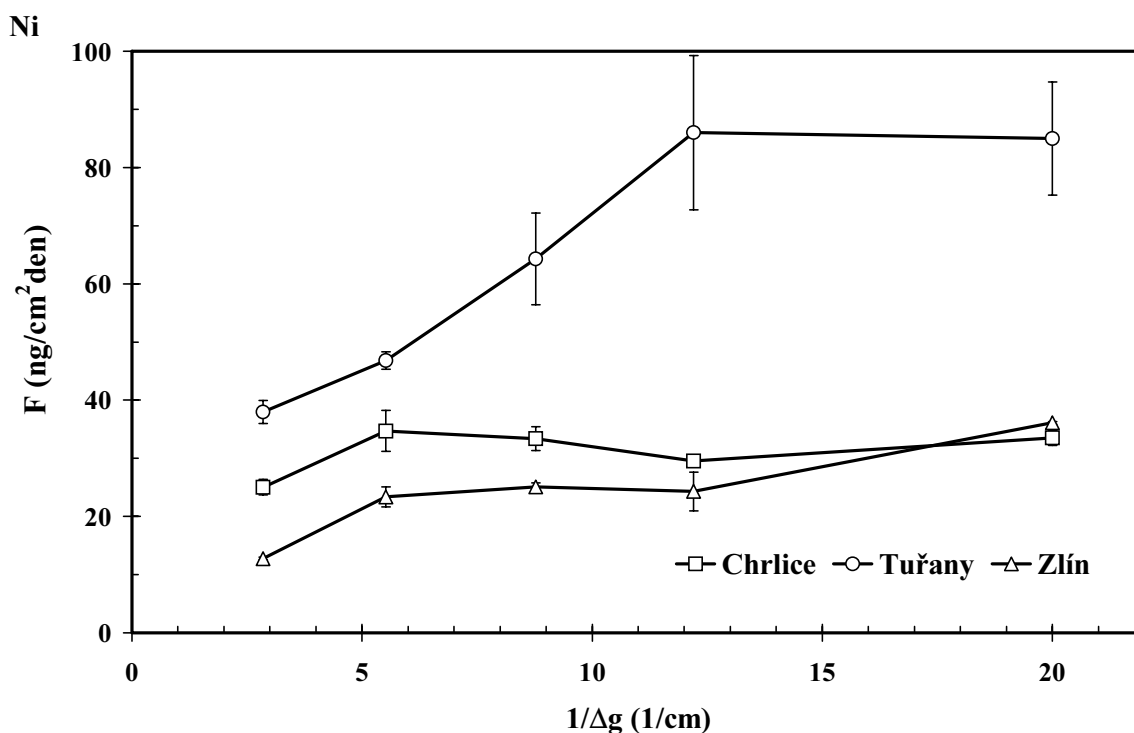
Průběh časových závislostí DGT měření odhalil rozdíly v chování Cd, Cr a Ni oproti Cu a Pb – viz obr. 4. Rozdíly mezi uvedenými skupinami byly důsledkem přítomnosti rozdílného množství labilních a mobilních forem těchto kovů ve sledovaném půdním vzorku (Tuřany).



Obr. 4: Časová závislost množství kovů vázaných v sorpčním gelu během doby expozice při aplikaci DGT techniky v půdním vzorku Tuřany.

Aplikace DGT vzorkovacích jednotek s odlišnou tloušťkou difúzních gelů umožnila sledovat odezvu půdního systému při rozdílném odčerpání kovů a posoudit schopnost půdy doplňovat tento úbytek.

Výsledky DGT měření byly zpracovány jako závislosti toků kovů na reciproké hodnotě tloušťky difúzní vrstvy $F = f(1/\Delta g)$. Pro všechny studované kovy měly závislosti průběh obdobný tomu na obr. 5. Jak je z průběhu patrné, při nízkých hodnotách $1/\Delta g$ vzrůstal tok lineárně, při vyšších však docházelo k jeho ustálení.



Obr. 5: Závislost toku Ni na reciproké hodnotě tloušťky difúzní vrstvy

Získané výsledky lze vysvětlit následovně. Při nízkých hodnotách $1/\Delta g$ (tj. větší tloušťce difúzního gelu) se vytváří v DGT vzorkovací jednotce mírnější koncentrační gradient. Půda je schopna úbytek kovů spjatý s jejich vazbou v sorpčním gelu vyrovnávat a závislost je lineární. Pro vyšší hodnoty $1/\Delta g$, kdy koncentrační gradient je strmější, je rychlost odčerpání kovů vyšší a na průběhu závislosti se projeví nedostatečná schopnost půdního systému vyrovnávat úbytek kovů. Tok kovů je za těchto podmínek určen maximální schopností půdy dodávat kovy k DGT vzorkovací jednotce a lze jej při interpretaci výsledků aplikace DGT techniky v půdách označit za maximální tok biodostupných forem kovů. Hodnoty maximálních toků biodostupných forem kovů pro trojici sledovaných půdních vzorků uvádí tabulka 1.

Tabulka 1: Maximální toky biodostupných forem kovů v půdě stanovený DGT technikou

Vzorek půdy	Maximální tok kovů (ng/cm ² den)				
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Zlín	45	2,0	110	23	0,36
Chrlice	12	0,68	62	34	0,77
Tuřany	7	1,3	31	85	0,45

Závěrem je nutné podotknout, že při stanovení Pb v definovaných půdních vzorcích se významným způsobem uplatnila schopnost DGT techniky prekoncentrovat během doby expozice ultrastopová množství kovů přítomná ve sledovaném systému. Na rozdíl od stanovení Pb v půdním roztoku a dusičnanovém výluhu, kde se obsah Pb pohyboval pod hodnotou meze detekce metody ET AAS použité pro jejich analýzu, bylo množství Pb v eluátu exponovaného sorpčního gelu stanoveno u všech provedených experimentů.

Studium aplikace DGT techniky v půdách přispělo k rozvoji této techniky v oblasti jejího použití pro stanovení kovů v půdách. Výsledky rovněž přinesly nové poznatky o biodostupnosti Cd, Cr, Cu, Ni a Pb v půdních vzorcích studovaných při řešení projektu INCO Copernicus – FERTILIA.

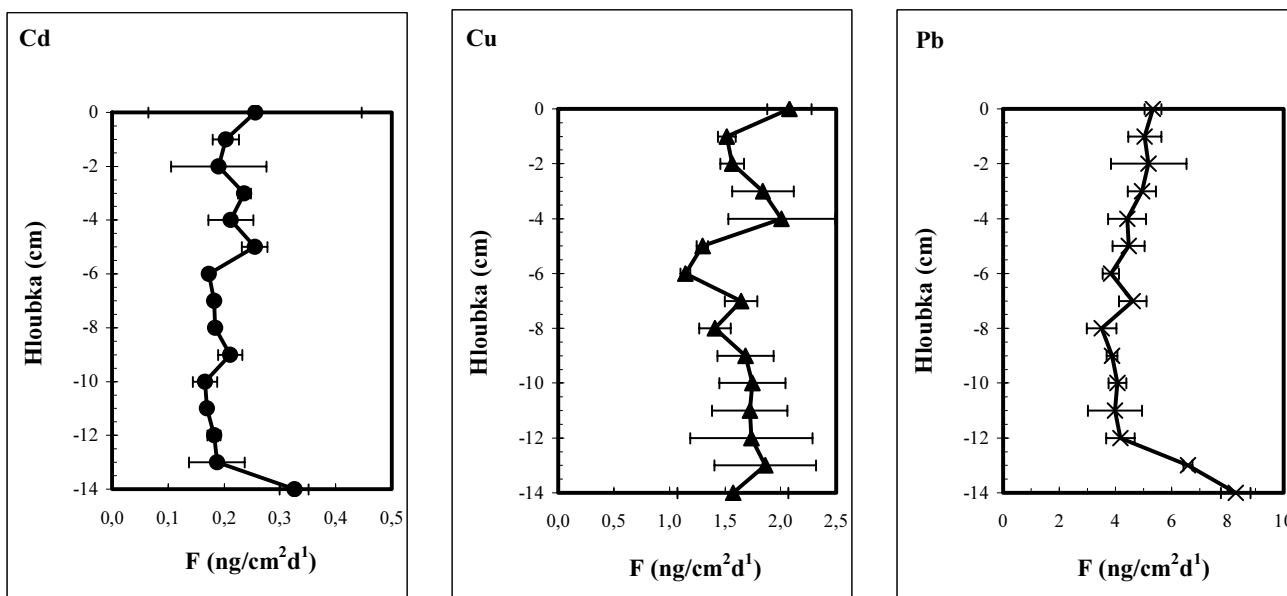
4.2 APLIKACE DIFÚZNÍCH GELOVÝCH TECHNIK V SEDIMENTECH

Vzorkovací difúzní gelové techniky - jak DGT technika blíže studovaná v rámci disertační práce, tak i DET technika, která byla představena v úvodu - byly *in situ* aplikovány v sedimentu při ústí řeky Seiny ve Francii za účelem stanovení hloubkových profilů iontů s jemným rozlišením. Získané výsledky jsou součástí rozsáhlého programu francouzské vlády Seine-Aval 2 – DYVA („*D*Ynamique et *f*onctionnement des *V*Asieres“) sledujícího procesy probíhající v sedimentech při ústí řeky Seiny.

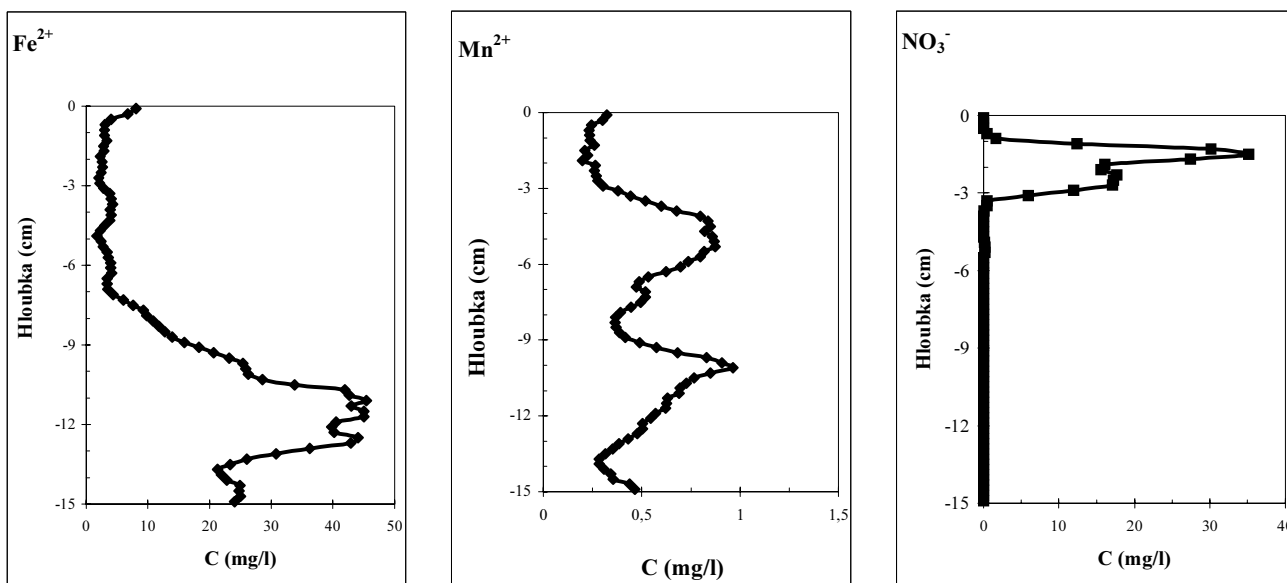
In situ aplikace DGT techniky umožnila stanovení hloubkových profilů Cd, Cu a Pb s vertikálním rozlišením 0,5 cm – viz obr. 6. DET technikou byly stanoveny koncentrační hloubkové profily majoritních kationtů Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ a Na⁺ a aniontů Br⁻, Cl⁻, NO₃⁻ a SO₄²⁻ s rozlišením 0,25 cm. Na obr. 7 jsou uvedeny příklady koncentračních hloubkových profilů pro ionty Fe²⁺, Mn²⁺ a NO₃⁻. V hloubkových profilech těchto iontů je možné rozlišit zóny s jejich zvýšenou koncentrací příslušející charakteristickým biogeochemickým procesům probíhajících v sedimentech.

Předložené výsledky aplikace DGT techniky a DET techniky byly získány během studijního pobytu na Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, UST Lille

a představují další možnost použití difúzních gelových techniky. Společně s dalšími výsledky získanými během monitorovacích měření v ústí řeky Seiny ve Francii jsou uvedeny a detailně diskutovány v [52].



Obr. 6: Hloubkové profily Cd, Cu a Pb získané aplikací DGT vzorkovací sondy v sedimentech při ústí Seiny



Obr. 7: Hloubkové profily iontů Fe²⁺, Mn²⁺ a NO₃⁻ získané aplikací DET vzorkovací sondy v sedimentech při ústí Seiny

4.3 STUDIUM VLIVU PŘÍTOMNOSTI HUMINOVÝCH KYSELIN PŘI STANOVENÍ KOVŮ DGT TECHNIKOU

V přírodních systémech, pro jejichž charakterizaci se DGT technika používá, souvisí často mobilita a dostupnost kovů s vazbou na různé přírodní komplexující látky. Právě huminové kyseliny (HA), které se vyskytují jak ve vodných systémech a sedimentech, tak i v půdách, tvoří významnou skupinu těchto přírodních látek.

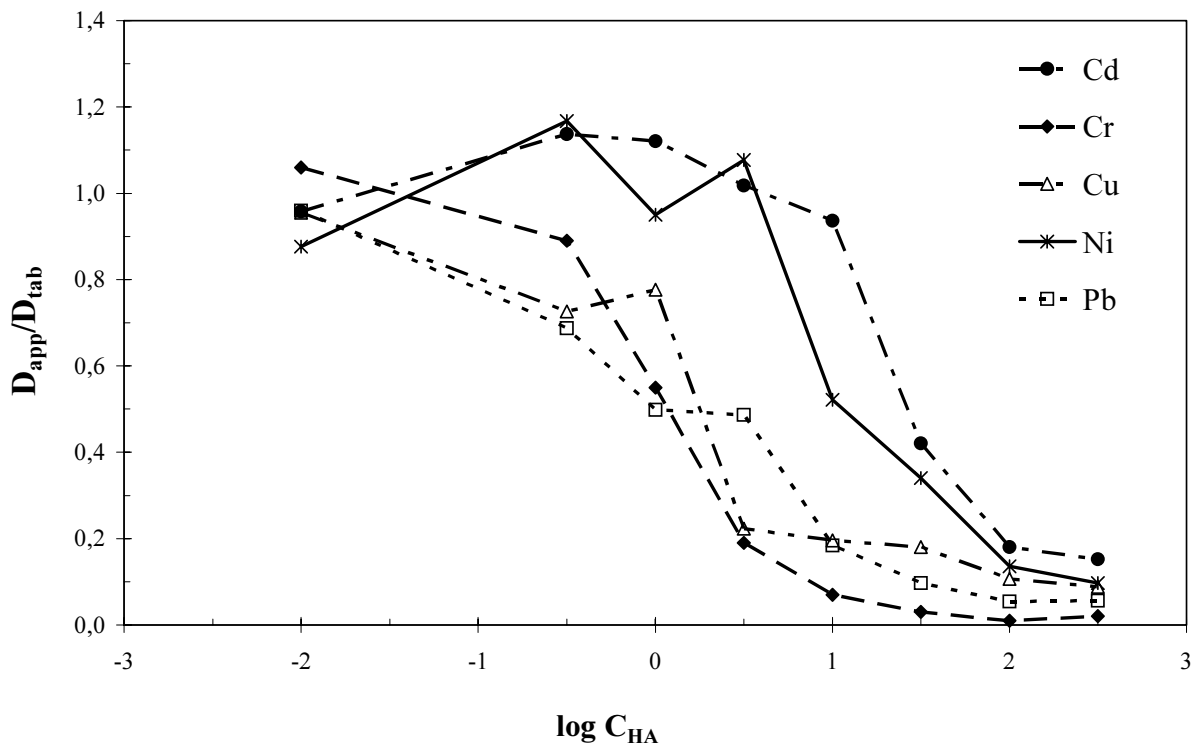
Cílem aplikace DGT techniky ve směsných roztocích kovů a HA bylo posoudit vliv přítomnosti HA na DGT měření. Byly sledovány časové závislosti množství kovů vázaných během doby expozice v sorpčním gelu DGT vzorkovací jednotky v roztocích kovů a HA o různé koncentraci. Dále byly při experimentech použity dva typy difúzních gelů lišící se velikostí pórů. Aplikace DGT techniky do roztoků kovů a HA v těchto uspořádáních měly umožnit stanovení velikostně odlišných forem kovů přítomných v roztocích. Jeden z provedených testů aplikace DGT techniky v roztocích kovů a HA v laboratorních podmínkách byl zaměřen také na sledování vlivu pH na množství kovů stanovených DGT měřením.

Při studiu časové závislosti množství kovů stanovených aplikací DGT techniky ve směsných roztocích kovů a HA o různé koncentraci bylo zjištěno, že stanovené množství kovů je přímo úměrné době expozice. S rostoucí koncentrací HA v expozičních roztocích však množství kovů stanovených DGT technikou klesalo.

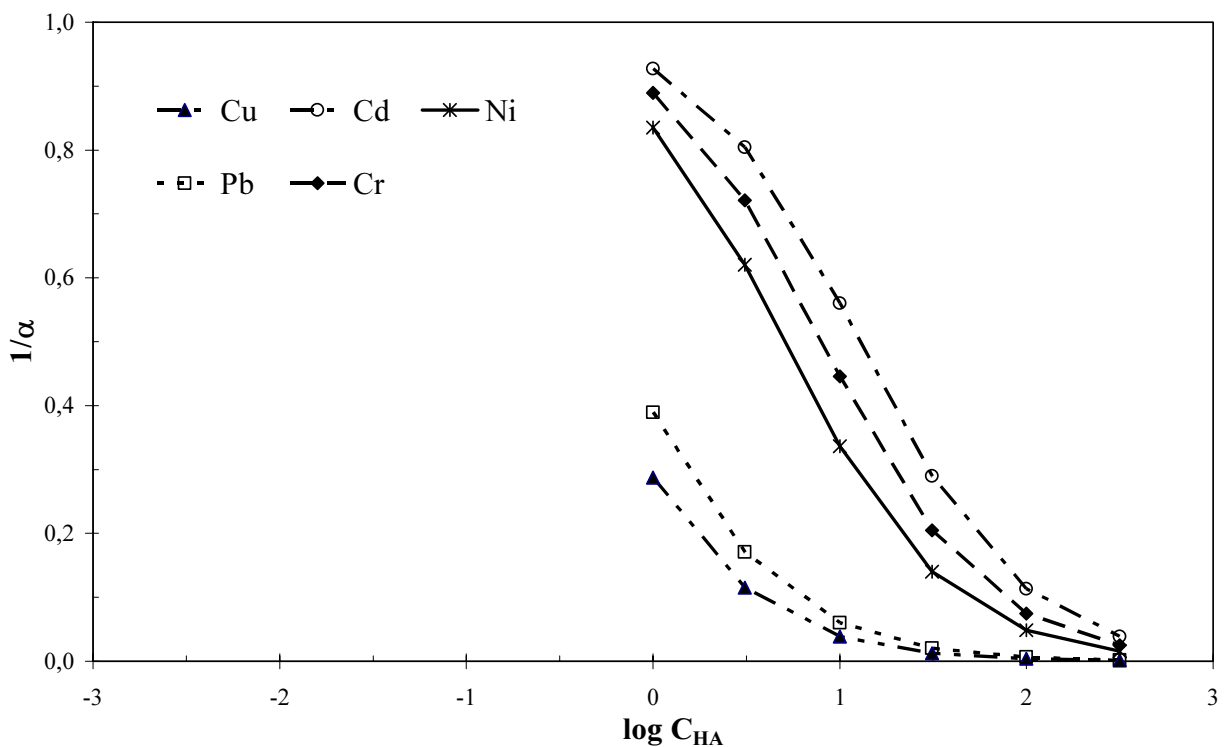
Graficky je uvedená skutečnost dokumentována na obr. 8. Výsledky jsou zde vyjádřeny jako závislosti zdánlivého difúzního koeficientu kovů vztaženého k tabelované hodnotě difúzního koeficientu [46] na logaritmu koncentrace HA v expozičních roztocích, $D_{app}/D_{tab} = f(\log C_{HA})$. Hodnota zdánlivého difúzního koeficientu kovů v daných podmínkách (D_{app} , „apparent“) byla vypočtena na základě 1. Fickova zákona ze směrnice lineární časové závislosti.

K objasnění získaných výsledků přispělo vytvoření modelu vlivu vedlejších reakcí na vazbu kovů v sorpčním gelu. Model je založen na předpokladu rovnovážné tvorby komplexu kovu s funkční skupinou sorbentu (Me-R) a ovlivnění tvorby tohoto komplexu vedlejšími reakcemi, především pak tvorbou komplexu kovu s huminovou kyselinou (Me-HA).

Rozsah vlivu vedlejších reakcí je možné vyjádřit pomocí koeficientu vedlejších reakcí, α . Pro řešení modelu umožňujícího výpočet hodnoty celkového koeficientu vedlejších reakcí α ($\alpha_{Me(HA)} \cdot \alpha_{R(H)}$) bylo nutné zadání hodnot konstant stability komplexů Me-R a Me-HA, dále pak hodnot disociačních konstant funkční skupiny sorbentu a HA, koncentrace a molekulové hmotnosti HA a pH expozičního roztoku. Tyto údaje byly ve většině případů získány z odborné literatury [53-59]. Výsledky řešení modelu, vyjádřené jako závislosti reciproké hodnoty koeficientu vedlejších rovnováh na logaritmu koncentrace HA přítomné v expozičním roztoku, jsou graficky zpracovány na obr. 9.



Obr. 8: Závislost zdánlivého difúzního koeficientu kovů vztaženého k tabelované hodnotě na logaritmu koncentrace HA v roztocích



Obr. 9: Výstupní data modelu ovlivnění tvorby komplexu kovu s funkční skupinou sorbentu - závislost reciproké hodnoty koeficientu vedlejších rovnováh na logaritmu koncentrace HA přítomné v expozičním roztoku

Vzájemný souhlas mezi experimentálně zjištěnými výsledky vyjádřenými na obr. 8 jako závislost $D_{app}/D_{tab} = f(\log C_{HA})$ a řešením teoretického modelu popisujícího vliv vedlejších reakcí na tvorbu komplexu kovu s funkční skupinou sorbentu (viz obr. 9) umožnilo vyvodit následující závěr. Množství kovu stanovené DGT měřením v roztocích kovů a HA je závislé na rovnováhách uplatňujících se v DGT vzorkovací jednotce a expozičním roztoku, a to hlavně na tvorbě komplexu kovu s funkční skupinou sorbentu a jejím ovlivnění vedlejšími - konkurenčními - reakcemi, především pak tvorbou komplexu Me-HA.

Tento závěr byl podpořen také výsledky aplikace DGT vzorkovacích jednotek s odlišnými typy difúzních gelů. Aplikace DGT vzorkovacích jednotek s tzv. RG gelem (velikost pórů < 1 nm) měla, dle doposud publikovaných informací [22,44-45], umožnit stanovení labilních forem kovů; aplikací jednotek s APA gelem (velikost pórů > 5 nm) měly být stanoveny labilní anorganické a organické formy kovů.

Výsledky však ukázaly, že v obou případech bylo množství stanovených kovů závislé na koncentraci HA v expozičních roztocích. S rostoucí koncentrací HA v expozičním roztoku docházelo v obou případech k postupnému poklesu množství kovů stanovených DGT technikou. Při aplikaci DGT vzorkovacích jednotek s RG gelem i APA gelem se opět potvrdil předpoklad, že přítomnost HA a rovnováhy v expozičních roztocích i gelech hrají významnou roli při stanovení kovů DGT technikou. Na množství kovů stanovených při měření RG gelem, které bylo ve všech případech menší než při měření APA gelem, měla vliv také struktura tohoto typu gelu omezující volnou difúzi komplexních forem kovů.

Při studiu DGT techniky v roztocích kovů a HA byl dále studován vliv pH na množství kovů stanovených DGT měřením. Bylo zjištěno, že s rostoucí hodnotou pH dochází ke snižování množství kovů stanovených DGT technikou; a to i v intervalu pH (4,2-7,6), kde v roztocích kovů není DGT měření na pH závislé.

V roztocích kovů a HA byly provedeny ještě další dílčí experimenty, a to aplikace DET techniky a paralelní stanovení kovů metodou anodické rozpouštěcí voltametrie. Výsledky těchto experimentů bude nutné v budoucnu dále rozšířit, a proto zde nejsou blíže diskutovány.

Všechny experimenty provedené v oblasti studia DGT techniky aplikací ve směsných roztocích kovů a HA vedly k získání řady informací o této vzorkovací technice a přispěly k rozšíření dosavadních poznatků o DGT technice.

5 ZÁVĚR

Disertační práce na téma „*Vývoj metod pro stanovení forem ekotoxikologicky významných prvků v přírodních systémech*“ se zabývala studiem a rozvojem DGT techniky (Diffusive Gradient in Thin films technique, Technika difúzního gradientu v tenkém filmu). Pozornost byla zaměřena na stanovení pětice významných prvků, a to Cd, Cr, Cu, Ni a Pb.

Vlastní náplň zahrnovala studium DGT techniky při aplikaci v půdách a sedimentech a studium DGT techniky v laboratorních podmínkách při aplikaci ve směsných roztocích kovů a huminových kyselin. Analýza vzorků byla prováděna metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací na přístroji Perkin-Elmer 4110 ZL.

Aplikace DGT techniky v trojici definovaných půdních vzorků umožnila stanovení obsahu kovů v půdě *in situ* způsobem. Dále byl studován vliv vlhkosti půdy a vliv změny experimentálních parametrů, a to doby expozice a tloušťky difúzní vrstvy, na DGT měření.

Při *in situ* pasivním způsobu vzorkování DGT technikou dochází k odčerpávání kovů z okolí DGT vzorkovací jednotky podobně, jako je tomu při příjmu kovů kořeny rostlin. DGT technika tedy umožnila velmi dobře odhadnout obsah biodostupných forem kovů v půdních vzorcích. Získané výsledky aplikace DGT techniky pro stanovení kovů v definovaných půdních vzorcích přispěly nejen k rozvoji DGT techniky v oblasti její aplikace v půdách. Umožnily také detailnější charakterizaci půd v souvislosti s obsahem biodostupných forem kovů při řešení projektu INCO Copernicus – FERTILIA (*Cycling trace metals in sustainable management of agricultural soils. Fertility requires the inventory of input metals. IC15-CT98-0124*).

Studium aplikace DGT techniky v půdách dále umožnilo sledovat odezvu půdních systémů na odčerpání kovů při změně podmínek DGT měření. Studium vlivu vlhkosti půdy na DGT měření vedlo k zjištění, že Cu a Ni jsou na půdní hmotu ve srovnání s Cd, Cr a Pb vázány pevněji. Průběh časových závislostí byl vysvětlen přítomností rozdílného množství labilních a mobilních forem kovů v půdě. Studium vlivu odlišné tloušťky difúzní vrstvy na DGT měření pak umožnilo stanovit maximální tok biodostupných forem kovů v trojici půdních vzorků.

In situ aplikace DGT techniky v sedimentech vedla k získání hloubkových profilů toků Cd, Cu a Pb s vertikálním rozlišením 0,5 cm. Do sedimentů při ústí řeky Seiny ve Francii byla *in situ* aplikována také DET technika (Diffusive Equilibration in Thin films technique, Technika difúzní rovnováhy v tenkém filmu), která umožnila stanovení hloubkových profilů kationtů Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} a Na^+ a aniontů Br^- , Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} s rozlišením 0,25 cm.

Výsledky uvedené v disertační práci byly získány při studijním pobytu na Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Universite des Sciences et Technologies de Lille ve Francii uskutečněného v rámci programu Socrates-

Erasmus a jsou součástí monitorovacích měření prováděných při řešení programu Seine-Aval 2 – DYVA. Aplikace DGT techniky v sedimentech představuje jednu z dalších možných oblastí použití difúzní gelové techniky, jejíž studium bylo předmětem zájmu předkládané disertační práce.

DGT technika byla dále studována v laboratorních podmínkách aplikací ve směsných roztocích kovů a huminových kyselin (HA) o různé koncentraci. Cílem provedených experimentů bylo posoudit vliv přítomnosti HA na DGT měření. Pozornost byla věnována především sledování časové závislosti množství kovů vázaných v sorpčním gelu a aplikaci DGT vzorkovacích jednotek s odlišnými typy difúzních gelů.

Výsledky časové závislosti ukázaly, že DGT měření v roztocích kovů a HA není závislé na čase. Množství kovů stanovených DGT technikou je však ovlivněno koncentrací HA v expozičních roztocích.

Pro objasnění přítomnosti HA na stanovení kovů DGT technikou byl vypracován model vlivu vedlejších reakcí na vazbu kovů v sorpčním gelu.

Vzájemný souhlas mezi experimentálně získanými daty a výstupními daty teoretického modelu potvrdil předpoklad, že na množství kovů stanovené DGT technikou v roztocích obsahujících HA mají vliv především rovnovážné procesy tvorby komplexu kovu s funkční skupinou sorbentu a jejich ovlivnění přítomností HA a tvorbou komplexu kov-HA.

Uvedený závěr byl rovněž podpořen výsledky aplikace DGT vzorkovacích jednotek s odlišnými typy difúzních gelů, a to RG („restrict“) gelem s velikostí pórů < 1 nm a obvykle používaným APA („agarosepolyacrylamide“) gelem s velikostí pórů > 5 nm. Bylo zjištěno, že podobně jako při DGT měření APA gelem, je vazba kovu s funkční skupinou sorbentu ovlivněna přítomností HA a tvorbou komplexu kov-HA také při DGT měření RG gelem. Dále bylo zjištěno, že v RG gelu dochází k omezení difúze komplexních forem kovů ve srovnání s APA gelem.

V disertační práci zabývající se studiem a rozvojem DGT techniky byla popsána řada experimentů, které byly provedeny s cílem rozšířit doposud publikované informace o této nové *in situ* vzorkovací gelové technice.

Aplikace DGT techniky v půdách a sedimentech, jakož i její studium v laboratorních podmínkách ve směsných roztocích kovů a HA, vedly k získání řady poznatků a přispěly tak k rozvoji DGT techniky.

Disertační práce byla podpořena dvěma granty Fondu rozvoje vysokých škol MŠMT - G4/1892/2002 „Stanovení biodostupných forem kovů v půdách“ a G4/912/2003 „Studium a využití techniky DGT pro speciální analýzu“.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Buffle J.: *In Situ Monitoring of Aquatic Systems*. Wiley, Chichester (2000).
- [2] Glud R.N., Gundersen J.K., Ramsing N.B.: Electrochemical and optical oxygen microsensors for *in situ* measurement, Chapter 2 in *In Situ Monitoring of Aquatic Systems*. Wiley, Chichester (2002).
- [3] Cai W.J., Reimes C.: Sensors for *in situ* pH and $p\text{CO}_2$ measurements in seawater and at the sediment-water interface, Chapter 3 in *In Situ Monitoring of Aquatic Systems*. Wiley, Chichester (2002).
- [4] Beer De D.: Potentiometric microsensors for *in situ* measurement in aquatic environments, Chapter 5 in *In Situ Monitoring of Aquatic Systems*. Wiley, Chichester (2002).
- [5] Buffle J., Tercier M-L.: *In situ* voltametry, concepts and practice for trace analysis and speciation. Chapter 9 in *In Situ Monitoring of Aquatic Systems*. Wiley, Chichester (2002).
- [6] Davison W., Fones G., Harper M., Teasdale P., Zhang H.: Dialysis, DET and DGT: *In Situ* diffusional techniques for studying water, sediment and soils, Chapter 11 in *In Situ Monitoring of Aquatic Systems*. Wiley, Chichester (2002).
- [7] Davison W., Grime G.W., Morgan J.A.W., Clarke K.: *Nature* **352**, 323 (1991).
- [8] Davison W., Zhang H., Grime G.W.: *Environ.Sci.Technol.* **28**, 1623 (1994).
- [9] Harper M.P., Davison W., Tych W.: *Environ.Sci.Technol.* **31**, 3110 (1997).
- [10] Fones G.R., Davison W., Grime G.W.: *Sci.Tot.Environ.* **221**, 127 (1998).
- [11] Shuttleworth S.M., Davison W., Hamilton-Taylor J.: *Environ.Sci.Technol.* **33**, 4169 (1999).
- [12] Fones G.R., Holby O.: *Limnol.Oceanog.* **46**, 982 (2001).
- [13] Dočekalová H., Clarisse O., Salomon S., Wartel M.: *Talanta* **57**, 145 (2002).
- [14] Krom M.D., Davison P., Zhang H., Davison W.: *Limnol.Oceanog.* **39**, 1967 (1994).
- [15] Mortimer R.J.G., Krom M.D., Hall P.O.J., Hulth S., Stahl H.: *Marine Chem.* **63**, 119 (1998).
- [16] Zhang H., Davison W., Ottley C.: *Aquat.Sci.* **61**, 354 (1999).
- [17] Morford J., Kalnejais L., Martin W., Francois R., Karle I.M.: *J.Experim.Marine Biol. Ecol.* **4049**, 1 (2002).
- [18] Hall P.O.J., Aller R.: *Limnol.Oceanog.* **37**, 1113 (1992).
- [19] Mortimer R.J.G., Krom M.D., Boyle D.R., Nishri A.: *Limnol.Oceanog.* **44**, 1802 (1999).
- [20] Davison W., Zhang H.: *Nature* **367**, 545 (1994).
- [21] Alfaro-De la Torre M.C., Beaulieu P.Y., Tessier A.: *Anal.Chim.Acta* **418**, 53 (2000).
- [22] Zhang H., Davison W.: *Anal.Chem.* **72**, 4447 (2000).
- [23] Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W.: *Geochim.Cosmochim.Acta* **59**, 4181 (1995).
- [24] Denney S., Sherwood J., Leyden J.: *Sci.Tot.Environ.* **239**, 71 (1999).
- [25] Jansen B., Kotte M.C., Wijk A.J., Verstraten J.M.: *Sci.Tot.Environ.* **277**, 45 (2001).
- [26] Gimpel J., Zhang H., Hutchinson W., Davison W.: *Anal.Chim.Acta* **448**, 93 (2001).

- [27] Webb J.A., Keough M.J.: *Marine Pol.Bull.* **44**, 222 (2002).
- [28] Chang L., Davison W., Zhang H., Kelly M.: *Anal.Chim.Acta* **368**, 243, (1998).
- [29] Zhang H., Davison W., Gadi R., Kobayashi T.: *Anal.Chim.Acta* **370**, 29 (1998).
- [30] Teasdale P.R., Hayward S., Davison W.: *Anal.Chem.* **71**, 2186 (1999).
- [31] Harper M.P., Davison W., Tych W.: *Environ.Model.Software* **15**, 55 (2000).
- [32] Harper M.P., Davison W., Tych W., Zhang H.: *Geochim.Cosmochim.Acta* **62**, 2757 (1998).
- [33] Ernstgerberg H., Davison W., Zhang H., Tye A., Young S.: *Environ.Sci.Technol.* **36**, 349 (2002).
- [34] Harper M.P., Davison W., Tych W.: *Aquatic Geochem.* **5**, 337 (1999).
- [35] Ernstgerberg H., Zhang H., Davison W.: *Anal.Bioanal.Chem.* **373**, 873 (2002).
- [36] Zhang H., Davison W., Mortimer R.J.G., Krom M.D., Hayes P.J., Davies I.M.: *Sci.Tot.Environ.* **296**, 175 (2002).
- [37] Davison W., Fones G.R., Grime G.W.: *Nature* **387**, 885 (1997).
- [38] Harper M.P., Davison W., Tych W.: *Environ.Sci.Technol.* **33**, 2611 (1999).
- [39] Zhang H., Davison W., Knight B., McGrath S.P.: *Environ.Sci.Technol.* **32**, 704 (1998).
- [40] Hooda P.S., Zhang H., Davison W., Edwards A.C.: *Europ.J.Soil Sci.* **50**, 285 (1999).
- [41] Davison W., Hooda P.S., Zhang H., Edwards A.C.: *Advances Environ.Res.* **3**, 550 (2000).
- [42] Zhang H., Zhao F.J., Sun B., Davison W., McGrath S.P.: *Environ.Sci.Technol.* **35**, 2602 (2001).
- [43] Zhang H., Davison W.: *Anal.Chem.* **67**, 3391 (1995).
- [44] Zhang H., Davison W.: *Anal.Chim.Acta* **398**, 329 (1999).
- [45] Hamilton-Taylor J., Smith E.J., Davison W., Zhang H.: *Limnol.Oceanogr.* **44**, 1772 (1999).
- [46] DGT measurements in waters, soils and sediments; DGT Research Ltd. Lancaster, Velká Británie, <http://www.dgtresearch.com> (leden 2002)
- [50] Večeřa Z., Dočekal B., Marek P., Smetková V.: *Project INCO Copernicus – Actions for the third year.* Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Science. Brno (2001).
- [51] Gupta S.K., Aten C.: *Intern.J.Environ.Anal.Chem.* **51**, 25 (1993).
- [52] Clarisse O.: *PhD thesis*, Université des Sciences et Technologies de Lille (2003).
- [53] Kotrlý S., Šůcha L.: *Chemické rovnováhy v analytické chemii.* SNTL, Praha (1988).
- [54] Sigma-Aldrich Certificate of Analysis: Humic acid Fluka, Prod.Number 53680 (2000).
- [55] Lubal P., Široký D., Fetch D., Havel J.: *Talanta* **47**, 401 (1998).
- [56] Lubal P., Fetch D., Široký D., Lubalová M., Šenkýř J., Havel J.: *Talanta* **51**, 977 (2000).
- [57] Fetsch D.: *PhD Thesis*, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1999).
- [58] Bizri Y., Cromer M., Scharff J.P.: *Inorg.Chim.Acta* **79**, 235 (1983).
- [59] Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V.: *Ecotoxic.Environ.Safety* **47**, 195 (2000).

7 CURRICULUM VITAE

Veronika Smetková

Osobní data

Jméno: Veronika Smetková
Narozena: Kyjov, 1977
Národnost: česká
Státní občanství: Česká republika

Vzdělání

2000 – 2004 Doktorský studijní program oboru Chemie životního prostředí,
FCH VUT v Brně
1995 – 2000 Fakulta chemická VUT v Brně
Obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí
1991 – 1995 Střední průmyslová škola chemická Brno

Členství

2001 – dosud člen České společnosti chemické
2001 – dosud člen Spektroskopické společnosti J. M. Marci

Ocenění

Cena rektora za vynikající studijní výsledky (2000)

Ostatní

2001 Tříměsíční studijní pobyt na Université des Science et Technologies
de Lille, Francie
2002 Šestitýdenní studijní pobyt na Institutu CODE-CERVA, Brusel, Belgie
Jazyky: aktivní znalost angličtiny, pasivní francouzštiny a němčiny
PC: Windows, Microsoft Office 2000
Zájmy: rekreačně sport, hudba, práce s dětmi, aj.

8 SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI, ABSOLVOVANÝCH KONFERENCÍ A ZAHRANIČNÍCH POBYTŮ

8.1 ČASOPISECKÉ VĚDECKÉ PUBLIKACE

1. Smetková V., Dočekal B., Suchý J., Dočekalová H.: Stanovení kadmia, olova a rtuti v krevní plazmě kočky domácí. *Chemické Listy* **96 (3)**, 156-161 (2002). ISSN 0009-2770.
2. Dočekal B., Smetková V., Dočekalová H.: Soil characterization by diffusive gradients in thin film (DGT) technique. *Chemical Papers* **57 (3)**, 161-166 (2003). ISSN 0366-6352.
3. Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: Hloubkové profily labilních kovových specií v sedimentech a jejich in situ měření technikou difúzního gradientu v tenkém filmu. *Chemické Listy* **97 (12)**, (2003). ISSN 0009-2770.

8.2 PŘÍSPĚVKY VE SBORNÍCÍCH Z KONFERENCÍ V CIZÍM JAZYCE

1. Smetková V., Dočekalová H., Dočekal B.: Determination of soil phytoavailable trace metal using diffusive gradients in thin films technique (DGT). Sborník konference *21th International Symposium INDUSTRIAL TOXICOLOGY 2001*, 185 Bratislava (2001). ISSN 1335-3160
2. Smetková V., Clarisse O., Dočekalová H., Ouddane B., Fisher J.C.: Vers un nouvel outil pour le calcul des flux de diffusion du sédiment vers la colonne d'eau. Les DGT. Interaction avec les substances humiques. Sborník konference *6.eme Journees Jeunes Chercheurs*, P32, Lille France (2001).
3. Smetková V., Dočekal B., Dočekalová H.: Soil characterization by DGT technique. Sborník z *Technologies and Processes for Sustainable Development and Pollution Reduction/Prevention*, 324-326, Brno (2002). ISBN 80-214-2151-7
4. Smetková V., Dočekal B., Dočekalová H.: *In situ* determination of heavy metals in soils. Sborník konference *XVI. Slovenská spektroskopická konferencia*, 52, Košice (2002). ISBN 80-88922-28-3
5. Smetková V., Dočekal B., Dočekalová H.: Determination of toxic metals in soils by DGT and GF AAS. Sborník konference *5th. European Furnace Symposium*, 116, Blagoevgrad Bulgaria (2002).
6. Smetková V., Dočekalová H., Dočekal B.: Diffusive gradient in thin films technique and its application in the environmental analyses. *2nd Meeting Chemistry&Life*, Brno (2002). *Chemické Listy* **96 (S)**, 314-316 (2002). ISSN 0009-2770.
7. Smetková V.: Diffusive gradient in thin films technique and its application in soils. Sborník soutěže studentské tvůrčí činnosti „Student FCH 2002“, 291-295, Brno (2002). ISBN 80-214-2347-1
8. Dočekalová H., Smetková V., Dočekal B.: *In situ* measurements of solution concentration and fluxes of trace metal in natural waters, sediments and soils using thin-film gels. Sborník konference *Mikroelementy 2001*, 108-110, Nová Rábyně (2001). ISBN 80-86380-08-4

9. Dočekal B., Dočekalová H., Smetková V.: Soil characterization by diffusive gradients in thin film (DGT) technique. Sborník konference *Presymposium on sample introduction in atomic spectrometry*, 44, Zaragoza, Spain (2003).
10. Clarisse O., Smetková V., Dočekalová H., Ouddane B., Fischer J.C.: Nouvelle méthode de mesure des flux diffusifs des métaux traces de l'eau interstitielle des sédiments vers la colonne d'eau: les DGT. Sborník konference *Séminaire de travail 2002*, 60, Rouen France (2002).
11. Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: *In situ* measuring of bioavailable trace metals depth profiles in sediment pore water by diffusive gradients in thin films technique. Sborník konference *Mikroelementy 2003*, Nová Rabyně, 88-93, Český Těšín (2003). ISBN 80-86380-20-3

8.3 PŘÍSPĚVKY VE SBORNÍCÍCH Z KONFERENCÍ V ČEŠTINĚ

1. Smetková V., Suchý J., Knotek Z., Dočekalová H.: Toxické kovy (kadmium, olovo a rtuť) v krevní plazmě koček. Sborník konference *Ochrana zvířat a welfare 2000*, 194-198, Brno (2000). ISBN 80-7305-386-1
2. Smetková V., Dočekalová H., Dočekal B.: Použití techniky DGT pro stanovení biodostupné frakce kovů v půdě. Sborník konference *53. Zjazd Chemických spoločností*, 47, Banská Bystrica (2001). ISBN 80-89029-23-X
3. Smetková V., Dočekalová H., Dočekal B.: Použití techniky DGT pro stanovení biodostupné frakce kovů v půdě. *2. ročník mezioborové konference mladých chemiků a biologů Sigma-Aldrich*, Velké Meziříčí (2002). *Chemické Listy* **96 (4)**, 237 (2002). ISSN 0009-2770.
4. Smetková V., Dočekalová H., Dočekal B.: Použití techniky DGT (difúzního gradientu v tenkém filmu) pro charakterizaci půd. *54. sjezd chemických společností*, Brno (2002). *Chemické Listy* **96 (6)**, 520 (2002). ISSN 0009-2770.
5. Smetková V., Dočekalová H., Dočekal B., Diviš P.: Použití techniky DGT pro *in situ* měření biodostupnosti kovů v půdě. Sborník konference *Mikroelementy 2003*, Nová Rabyně, 84-87, Český Těšín (2003). ISBN 80-86380-20-3
6. Smetková V., Dočekalová H., Dočekal B.: Technika difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT) a možnosti jejího využití při aplikaci v přírodních systémech. *55. zjazd chemických spoločností*, Košice (2003). *Chemické Listy* **97 (8)**, 815 (2003). ISSN 0009-2770.
7. Dočekal B., Smetková V., Dočekalová H.: Charakterizace půd technikou DGT. Sborník konference *Anorganická analýza v životním prostředí 2001*, 5-21, Komorní Lhotka (2001). ISBN 80-86380-09-2
8. Diviš P., Dočekalová H., Smetková V.: Hloubkové profily labilních kovových specií v sedimentech a jejich *in situ* měření technikou DGT. Sborník prací soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie *MERCK 2003*, 21-28, Praha (2003). ISBN 80-86268-27-X

8.4 ŘEŠENÉ PROJEKTY

1. Projekt Fondu rozvoje vysokých škol G4/2301/2000.
Název projektu: Domácí zvíře jako marker znečištění městské aglomerace.
(spoluřešitel)

2. Projekt Fondu rozvoje vysokých škol G4/1892/2002.
Název projektu: Stanovení biodostupných forem kovů v půdách.
(řešitel)
3. Projekt Fondu rozvoje vysokých škol G4/912/2003.
Název projektu: Studium a využití techniky DGT pro speciální analýzu.
(řešitel)
4. Projekt INCO Copernicus No. IC15-CT98-0124.
Název projektu: Cycling trace metals in sustainable management of agricultural soils. Fertility requires the inventory of input metals (FERTILIA).
(člen rozsáhlé pracovní skupiny)

8.5 ZAHRANIČNÍ STÁŽE

1. Program Socrates-Erasmus
15.9 - 15.12.2001
Místo: Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Francie.
2. Program výměnných pobytů odborníků mezi Belgií a zeměmi Východní a Střední Evropy
1.4. – 15.5.2002
Místo: Ecochemistry Section, Institut CODE-CERVA, Brusel, Belgie.

9 ABSTRACT

This doctoral thesis deals with a recently developed technique of diffusive gradient in thin films (DGT). The technique is based on the accumulation of solutes in a resin layer after passing through a well-defined diffusive layer. The mass of solutes accumulated in the resin layer during a period of deployment time is measured.

The *in situ* application of the DGT technique enables the measurement of labile metal species in water, remobilisation fluxes in sediments, and bioavailability of metals in soils.

This work focuses on the determination of the following trace metals Cd, Cu, Cr, Ni, Pb. The results of the application of the DGT technique in soils have been compared with those obtained by conventional methods. The technique has been utilized to determine the resupply fluxes of bioavailable metals in soils, too. *In situ* deployment of DGT technique in sediments has provided high resolution fluxes profiles of metals. The laboratory experiments with solutions of metals and humic acids have shown a way in which the present humic acids influence the DGT measurements.