

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

**Výskyt a interakce jódu v přírodním prostředí se
zaměřením na hydrosféru**

Mgr. Martin Šeda

České Budějovice

2013

Doktorand: Mgr. Martin Šeda

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Zemědělská chemie

Název práce: Výskyt a interakce jódu v přírodním prostředí se zaměřením na hydrosféru

Školitel: prof. Ing. Martin Křížek, CSc.

Školitel specialista: Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

Oponenti: prof. RNDr. Vlastimil Kubáň, DrSc.
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

RNDr. Jiří Bendl, CSc.
Ministerstvo životního prostředí, Praha

prof. Ing. Jan Trávníček, CSc.
Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Obhajoba disertační práce se koná 28. 01. 2014 v místnosti vědecké rady ZF JU v Českých Budějovicích.

S disertační prací se lze seznámit na studijním oddělení Zemědělské fakulty JU v Českých Budějovicích.

Seznam publikačních výstupů souvisejících s tématem disertační práce:

Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V., Konečný, R., Fiala, K., Svozilová, M., Krhovjaková, J. (2012). The effect of volcanic activity of the Eyjafjallajökull volcano on iodine concentration in precipitation in the Czech Republic. *Chemie der Erde - Geochemistry* 72, 279-281.

Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V., Fiala, K., Svozilová, M. (2011). Optimalizace stanovení stopových koncentrací jodu v povrchových vodách metodou ICP-MS. *Chemické Listy* 105, 538-541. Praha. ISSN 0009-2770.

Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Fiala, K., Krhovjaková, J., Svozilová, M. (2011). Stanovení stopových koncentrací jodu metodou hmotnostní spektrometrie (ICP-MS). Certifikovaná metodika, osvědčení MZE č. 234424/2011. České Budějovice.

Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V. (2010). Výskyt jodu ve vodě horního toku řeky Blanice. In *Sborník z konference Pitná voda 2010 v Táboře*. K vydání připravili editoři Petr Dolejš a Nataša Kalousková. České Budějovice: W+ET Team, 2010. s. 317 - 322. ISBN: 978-80-254-6854-8

Šeda, M., Švehla, J., Trávníček, J., Kroupová, V. (2010). Nové poznatky o koloběhu a stanovení jodu ve vodě. In *Sborník z konference Animal Physiology 2010 ve Valticích*. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Zemědělská fakulta, 2010. s. 409 - 414. ISBN: 978-80-7375-403-7

Švehla, J., Šeda, M., Trávníček, J., Kroupová, V. (2010).. Stanovení velmi nízkých koncentrací jodu v povrchových vodách technikou ICP-MS. In *Sborník z konference Mikroelementy 2010 ve Valticích*. Český Těšín: 2 THETA, 2010. s. 46 - 51. ISBN 978-80-86380-55-1

Kroupová, V., Trávníček, J., Švehla, J., Konečný, R., Šeda, M., Dušová, H. (2010). Význam kontinuálního sledování jodu v životním prostředí. In *Sborník z konference Mikroelementy 2010 ve Valticích*. Český Těšín: 2 THETA, 2010. s. 42 - 45. ISBN 978-80-86380-55-1

Seznam grantů souvisejících s tématem disertační práce:

NAZV QH92040: Geobiochemický transport jodu z půdy do rostliny v marginálních (LFA) oblastech. Období řešení: 2009 – 2011 (od r. 2010 jako spoluřešitel grantu).

OBSAH

<u>OBSAH</u>	<u>4</u>
<u>SOUHRN</u>	<u>5</u>
<u>SUMMARY</u>	<u>7</u>
<u>Ú V O D</u>	<u>9</u>
<u>CÍLE PRÁCE</u>	<u>10</u>
<u>VÝSLEDKY</u>	<u>11</u>
<u>ZÁVĚR</u>	<u>20</u>

SOUHRN

Klíčová slova: jód, jodidy, hydrosféra, ICP-MS, řeka Blanice, sopka Eyjafjallajökull, povrchové vody, odpadní vody, srážky.

Jód je významný, pro vyšší živočichy esenciální prvek. Velká část světové populace trpí nedostatkem jódu; objasnění přenosu a mobility tohoto elementu v životním prostředí, ve vodách, v půdě, ve vzduchu i v organismech, je proto velice důležité.

Cílem práce bylo zejména vypracování a optimalizace metody stanovení velmi nízkých koncentrací jódu ve vodách technikou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Bylo prokázáno, že vliv typu filtru během úpravy vzorku nemá statisticky významný vliv na zvýšení obsahu nečistot v analytu. Jako interní standard byl doporučen antimon oproti běžně užívaným prvkům (tellur nebo indium). Vzorky nebyly konzervovány, kyselina dusičná způsobovala vytěkání části jódu ze vzorku, přídavek vodného roztoku amoniaku neměl statisticky průkazný vliv.

Metodika stanovení byla ověřena na několika souborech vzorků vod, a to jak srážkových, tak povrchových a lyzimetrických. U povrchových vod byla v období podzimu 2009 až léta 2010 sledována část řeky Blanice (oblast jihočeské části Šumavy) včetně hlavních přítoků. Průměrný obsah jódu v odebraných vzorcích z řeky Blanice se pohyboval v rozmezí $1,48 \pm 0,30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (duben 2010) a $3,05 \pm 0,38 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (červenec 2010). Průměrný obsah jódu se v odebraných vzorcích ze všech přítoků řeky Blanice pohyboval v rozmezí $2,52 \pm 1,63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (březen 2010) a $3,67 \pm 1,37 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (červenec 2010). Koncentrace jódu ve sledovaných povrchových vodách se v průběhu toků nijak významně neměnila.

Další dva sledované potoky se nacházely v okolí Rapotína (oblast Jeseníků). Průměrné hodnoty obsahu jódu na odběrných místech byly následující: Annov (horní část) $1,60 \pm 0,65 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Annov (dolní část) $1,88 \pm 1,18 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Salaš (horní část) $1,77 \pm 0,92 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Salaš (dolní část) $1,42 \pm 0,58 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Obecně vzato data naznačují, že oblast Šumavy je na jód mírně bohatší než Jeseníky.

Srážkové vody odebírané v jižních Čechách (Arnoštov na Šumavě a České Budějovice) i v Jeseníkách (Rapotín) obsahovaly jód méně, jen výjimečně překračovaly 3 mikrogramy na litr vody. Situace byla odlišná na jaře roku 2010 během výskytu sopečného prachu a popela nad

Českou republikou. Ten pocházel z náhlé aktivity islandské sopky Eyjafjallajökull. V tomto období byly koncentrace několikanásobně zvýšené na všech sběrných stanovištích, což nepřímo dokazuje, že se jód během sopečných erupcí může uvolňovat a přenášet atmosférou na velké vzdálenosti.

Ukázalo se, že čistírny odpadních vod (ČOV) jód v odpadních vodách eliminují jen částečně, avšak ČOV ve sledovaném regionu byly příliš malé na to, aby mohl být zhodnocen celkový dopad na životní prostředí. Maximální hodnota obsahu jódu na výpusti ČOV Prachatice byla $28,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, což je několikanásobně více, než činí přirozené hodnoty v Živném potoce, kam odtok ústí. U velkých čistíren by byl výzkum této problematiky mnohem zajímavější.

Z vlastních lyzimetrů instalovaných na Šumavě v lokalitě Arnoštov byly odebrány vzorky lyzimetrických vod ze tří blízkých pozemků. Nejvyšší koncentrace jódu byly nalezeny na pozemku, kde je pasen dobytek. Tyto hodnoty byly statisticky významně vyšší (průměr $4,38 \pm 1,74 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) oproti hodnotám na pozemcích využívaných jako sečená louka (průměr $2,69 \pm 1,19 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) nebo nesečený, ladem ponechaný pozemek (průměr $2,25 \pm 1,39 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Jód tedy pravděpodobně pocházel z moči a výkalů skotu.

Tato práce přispívá k celkovým současným poznatkům o jódu, zejména k části týkající se stanovení jódu v oblasti hydrosféry.

SUMMARY

Keywords: iodine, iodide, hydrosphere, ICP-MS, Blanice River, Eyjafjallajökull Volcano, surface waters, wastewaters, precipitation.

Iodine is an important element essential for higher animals. A large part of the global human population suffers from a lack of iodine; elucidation of transfer and mobility of this element in the environment, water, soil, air and in organisms is thus very important. The aim of this work was the elaboration and optimisation of the method for determination of very low concentrations of iodine in the waters. The mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) technique was used. It has been shown that using of different filter types during sample preparation had no significant effect on the content of impurities in the filtered sample. Antimony was recommended as an internal standard, despite commonly used elements (indium or tellurium). Samples were not preserved because nitric acid caused volatilization of iodine from the sample and the addition of aqueous ammonia had no significant effect.

The optimised method was tested on several groups of water samples, including precipitation, surface water and lysimetric waters. From autumn 2009 to summer 2010, a part of the Blanice River (Šumava Mountains, South Bohemia) was sampled. The average content of iodine in samples ranged from $1.48 \pm 0.30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (April 2010) to $3.05 \pm 0.38 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (July 2010). The average content of iodine in samples from all tributaries of the Blanice River ranged between $2.52 \pm 1.63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (March 2010) and $3.67 \pm 1.37 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (July 2010). The concentration of iodine in the monitored surface waters did not change significantly along the flow of the river. The other two streams were sampled near Rapotín village (Jeseníky Mountains, north Moravia). The average contents of iodine were as follow: Annov (upper stream) $1.60 \pm 0.65 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Annov (lower stream) $1.88 \pm 1.18 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Salaš (upper stream) $1.77 \pm 0.92 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, Salaš (lower stream) $1.42 \pm 0.58 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Generally, the data showed that considering iodine, the area of Šumava had slightly higher levels than those observed in the Jeseníky Mountains.

Precipitation collected in the South Bohemia (Arnoštov village and city of České Budějovice) and in Jeseníky (Rapotín) contained less iodine compared to surface waters, and rarely exceeded 3 micrograms per liter of water. The situation has changed in the spring of 2010, because of the occurrence of volcanic dust and ash over the Czech Republic. This volcanic cloud came from the sudden activity of the Eyjafjallajökull Volcano (Iceland). In the

mentioned period, the contents of iodine in precipitation were increased several times at all sample collection sites. This is an indirect evidence that iodine could be released during volcanic eruptions and transferred over long distances through the atmosphere.

It turned out that the wastewater treatment plant can eliminate iodine in wastewater only partially. However, the wastewater treatment plants in the monitored region were too small to evaluate the overall impact on the environment. The maximum iodine content at the outlet of the wastewater treatment plant Prachatice town (South Bohemia) was $28.5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, which is several times higher than natural levels in the Živný stream, to which the treated water flows.

Lysimetric water samples were collected from lysimeters installed in three nearby plots in Arnoštov village (Šumava, South Bohemia). The highest concentrations of iodine were found on plot where cattle were grazed. These values were significantly higher (average $4.38 \pm 1.74 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) than those obtained from a site used as hay meadow (average $2.69 \pm 1.19 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) or an untreated meadow (average $2.25 \pm 1.39 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Iodine therefore probably originated from the urine and feces of grazed cattle.

This thesis contributes to the total knowledge of iodine, particularly to the part concerning determination of iodine in the hydrosphere.

Ú V O D

Jen relativně málo je známo o jódu jako složce terestrického přírodního prostředí a o jeho biogeochemickém cyklu. Přitom se prokazatelně jedná o jeden z esenciálních prvků, bez kterého se vyšší živočichové včetně člověka nemohou obejít. V lidském organismu je jód dočasně zadržován ve štítné žláze, zde se také zabudovává do hormonů, jejichž činnost je zejména regulační a metabolická. Jód je však ve štítné žláze zadržován jen po krátkou dobu. Proto je kladen velký důraz na kontinuální příjem jódu, v podstatě každodenní získávání především z potravy. Za určitých okolností však může být v některých oblastech světa významným zdrojem jódu voda. To platí zejména u hospodářských zvířat, která denně vypijí desítky litrů vody.

Z výše uvedeného vyplývá nutnost sledování obsahu jódu v jednotlivých složkách životního prostředí, odkud se tento prvek dostává do potravy. U potravin a produktů sloužících pro výživu je již dlouho známo několik spolehlivých metod, jak jód stanovovat – obsahy jódu se v takových maticích pohybují v řádech miligramů na kilogram. Problém nastává u mimořádně nízkých koncentrací, které se běžně vyskytují ve většině vod. Zde se již pohybujeme řádově níže – v mikrogramech jódu na litr vody. Taková koncentrace výrazně limituje nebo přímo vylučuje využití některých analytických metod.

Je třeba objasnit vztahy mezi jednotlivými formami jódu, transformace v prostředí, ztráty i deponování v různých složkách prostředí, a to nejen vzhledem k velké míře obecného deficitu jódu, ale někde naopak i vzhledem k škodlivému nadbytku.

CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce bylo vyvinout a optimalizovat postup pro stanovení mimořádně nízkých koncentrací jódu ve vodách technikou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

Dalším cílem bylo tuto metodiku uplatnit v praxi, zejména na vzorcích vod zájmových oblastí (Šumava, Jeseníky), a to jak povrchových, tak i srážkových či odpadních.

Dílčím úkolem také bylo zpracování uceleného komplexního literárního přehledu o dostupných technikách analýzy, výskytu jódu v životním prostředí a o jeho biogeochemickém cyklu.

V průběhu řešení uvedené problematiky vyvstala celá řada dalších otázek, hypotéz i pracovních činností nad rámec vlastního původního zadání práce – vše je uvedeno dále v následujících kapitolách.

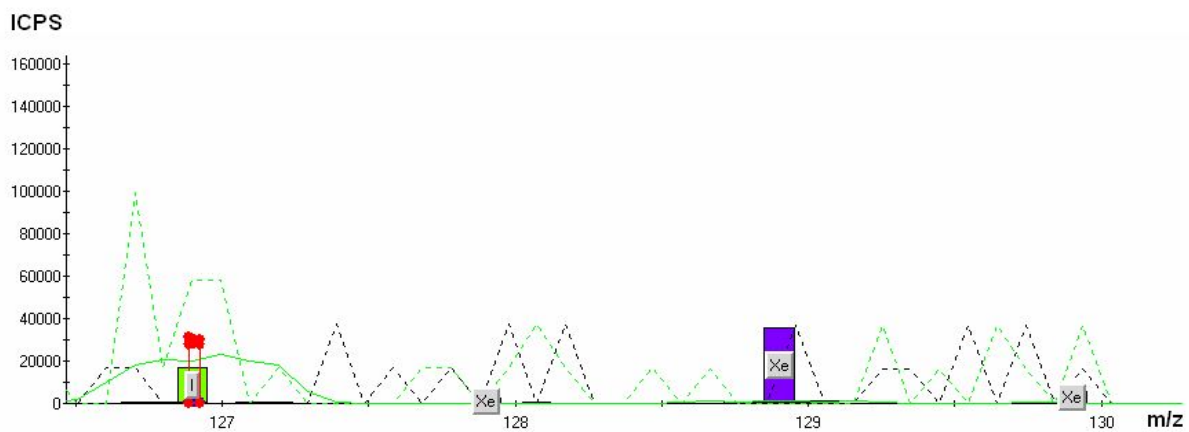
VÝSLEDKY

OPTIMALIZACE METODY

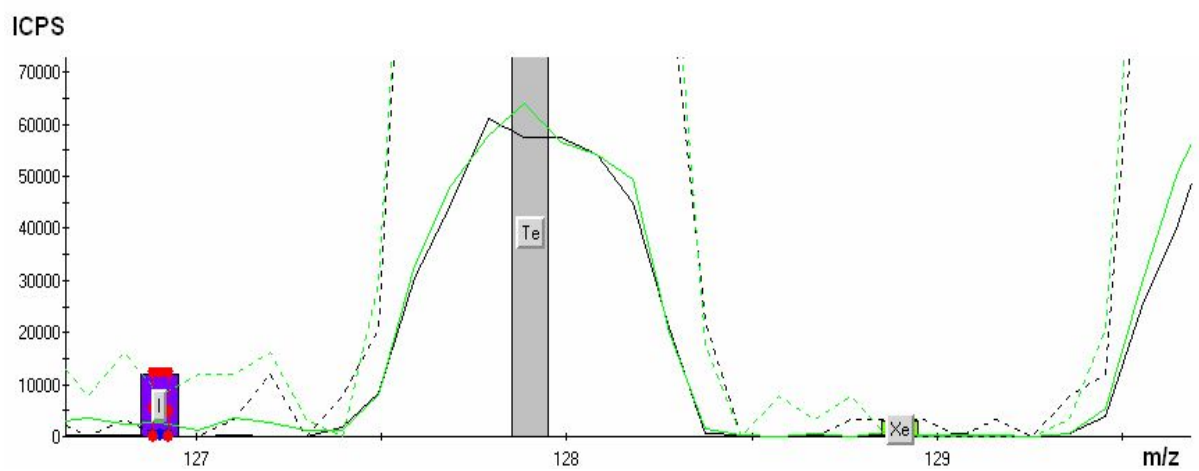
Detekční limit (LOD) pro tuto metodu činil $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, mez stanovitelnosti (LOQ) $0,30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Byla použita metoda externí kalibrace v rozsahu 0 až $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($n = 5$), která poskytla velmi dobrou lineární závislost ($R^2=0,9991$) v široké škále koncentrací. Dlouhodobou opakovatelnost pak prokázalo další měření sedmi vzorků na jiném přístroji ICP-MS na Státním zdravotním ústavu v Praze. Výsledky získané měřením na obou přístrojích se statisticky nelišily, odchylka žádného z analyzovaných vzorků nepřekročila hodnotu $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Jako vnitřní standard byl použit antimon, neboť již v koncentraci $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ poskytuje velice výrazný a především stabilní signál. Výjimku tvoří analýzy vod z rudných oblastí, neboť v takových vzorcích se může objevit nezanedbatelné množství rozpuštěného antimonu. V uvedeném případě je vhodné použít tellur, předepsaný některými normami pro stanovení na ICP-MS. Oproti antimonu má však tellur tu nevýhodu, že pro dosažení stejného signálu je nutné použít řádově 10x vyšší koncentrace jako vnitřního standardu, čímž se mimo jiné zvyšuje opotřebení detektoru. Významný problém může někdy představovat tvorba asociátů, které mohou způsobovat interference. V případě stanovování obsahu jódu nelze použít například indium, neboť se všudypřítomným uhlíkem vytváří falešný signál (interferenci) na „hmotě“ 126,9 a může tak falešně navyšovat signál odezvy na detektoru.

Ohledně čistoty argonu by mohla být největším problémem příměs xenonu, zejména izotop Xe-129 o nezanedbatelném zastoupení 26% a hodnotě $m/z = 129$. To je totiž stejné m/z jako má jeden z přirozených izotopů jódu (I-129). Na obrázcích 1 a 2 je jasně vidět, že v nečistém argonu stopy xenonu způsobily poměrně vysokou odezvu na $m/z = 129$. Ta by při stanovení ^{129}I mohla vadit - ačkoliv je třeba zdůraznit, že při správném vyladění přístroje a optimálním rozlišením (m/z) se jód spolehlivě změří na „hmotě“ 127, neboť izotop I-129 je radioaktivní se zanedbatelným přirozeným výskytem. Vysoký pík telluru na $m/z = 128$ ve druhé ukázce měření je způsoben přidáním vnitřního standardu a nemá na výsledek vliv. Z výše uvedeného lze shrnout, že pro běžná měření a stanovení nízkých koncentrací jódu ve vodách pomocí ICP-MS není nutné používat argon o vysoké čistotě.



Obr. 1: Znatelné stopy xenonu detekované na m/z 129 v technické směsi argonu.



Obr. 2: Zanedbatelné stopy xenonu detekované na m/z 129 v čisté směsi argonu (po přidavku telluru jako vnitřního standardu).

VLIV PŘÍPRAVY A UCHOVÁVÁNÍ VZORKU

Zjistili jsme, že typ použitého filtru (skleněný a membránový) nemá prokazatelný vliv ($p < 0,05$) na obsah jódu ve vodách, filtráty ze skleněného i z membránového filtru vykazovaly téměř stejné hodnoty bez statisticky významného rozdílu (viz tabulku 1).

Ohledně diskutované konzervace vzorku jsme testovali možnost užití vodného roztoku amoniaku. Prokázali jsme, že přestože vzorky vody konzervované pomocí 0,5% NH_3 ihned přímo na místě odběru vzorku obsahovaly průměrně o $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ jódu více, tento rozdíl je celkově statisticky nevýznamný ($p < 0,05$). V dalších experimentech (i zde popsaných) jsme proto od jakékoliv konzervace upustili, vzorky jsme pouze skladovali v temnu a v chladu (4°C).

Tabulka 1 : Vliv konzervace a typu filtru na obsah jódu ve vodě horní Blanice a přítoků z odběru 12.11.2009. Vše v jednotkách $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. GF=skleněný filtr, MF=membránový filtr, konzervant = 0,5% NH_3 (aq.)

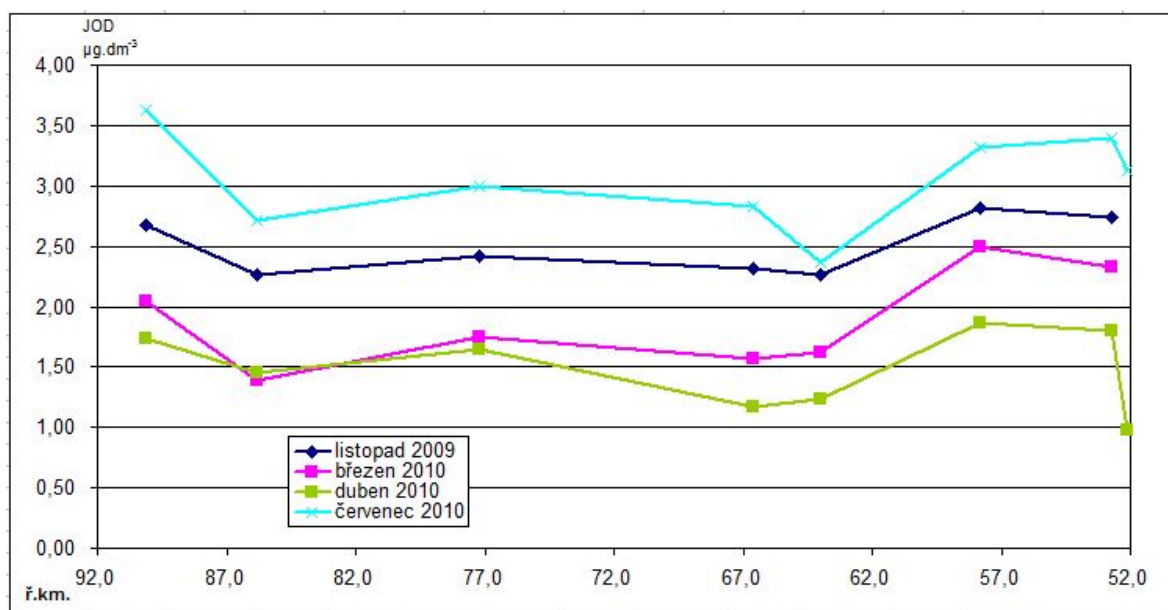
Profil	GF, bez konz.	MF, bez konz.	GF, konzerv.	MF, konzerv.
01	2,681	2,661	2,921	2,980
02	2,285	2,358	2,726	2,435
03	2,128	2,257	2,374	2,298
04	2,267	2,275	2,550	2,463
05	2,616	2,497	3,580	2,635
06	3,603	3,682	3,687	3,796
07	2,419	2,986	2,636	2,778
08	4,908	4,932	5,439	5,129
09	1,990	1,929	2,306	1,999
10	2,315	2,354	2,530	2,415
11	2,117	1,848	2,076	2,032
12	2,266	2,343	2,287	2,397
13	2,567	2,599	2,786	2,656
14	2,815	2,701	2,955	2,913
15	7,625	7,985	8,099	8,151
16	2,738	2,737	2,706	2,781
Průměr	2,959	3,009	3,229	3,116
RSD	1,389	1,469	1,477	1,491
p (vliv typu filtru) = 0,923 (bez konz.) a 0,837 (konz.)				
p (vliv konzervace) = 0,610 (GF) a 0,844 (MF)				

OBSAH JÓDU V TOCÍCH V POVODÍ ŘEKY BLANICE

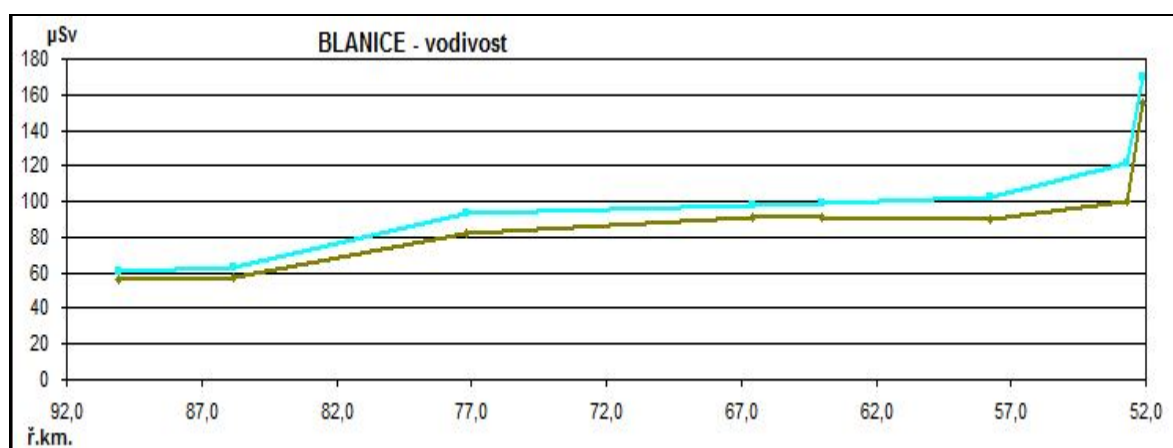
Průměrný obsah jódu v odebraných vzorcích z řeky Blanice se pohyboval v rozmezí $1,48 \pm 0,30 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (duben 2010) a $3,05 \pm 0,38 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (červenec 2010). Průměrný obsah jódu v odebraných vzorcích ze všech přítoků řeky Blanice se pohyboval v rozmezí $2,52 \pm 1,63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (březen 2010) a $3,67 \pm 1,37 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (červenec 2010).

Údaje jsou zpracovány ve formě několika grafů. Obrázek 3 ukazuje, jak se mění obsah jódu v řece Blanici na jednotlivých profilech seřazených dle říční kilometráže. Podobně graf na obrázku 4 sleduje odběrová místa na Blanici vzestupně dle kilometráže a ukazuje, jak se mění vodivost, která byla měřena pouze při dvou odběrech (duben a červenec 2010). Vodivost se trvale zvyšuje s tím, jak řeka Blanice přechází z malé čisté šumavské říčky do více znečištěné středně velké jihočeské řeky. V průběhu toku se zvyšuje obsah rozpuštěných látek (které vždy nemusí být nečistotami) nejen vlivem kontaktu s okolím (sedimenty, břehy, meandry apod.), ale též vlivem přítoků. Největší vzestup vodivosti je vidět na posledním měřeném úseku Blanice, jde patrně o vliv obce Těšovice a zároveň o vliv přítoku Živného potoka, který je recipientem čištěné odpadní vody z poměrně velké ČOV Prachatice.

O to více je zářející, že obsah jódu na tomto posledním úseku klesl (měřena byla ale pouze opět jen dvě poslední období, duben a červenec 2010). Pro tento pokles jsme nenalezli žádné přímé logické vysvětlení. Možnou hypotézou je, že s rostoucím zasolením vody v řece (měřeno vodivostí) a s rostoucím znečištěním organickými látkami dochází k intenzivnější methylaci jodidů na methyljodid, který pak z vody snadno vytěká. Na předcházejícím úseku řeky Blanice nedochází v průběhu toku k nijak dramatickým změnám, zdá se tedy, že řeka má autoregulační funkci a plynule a přirozeně vyrovnává obsah jódu ve vodě – ať již vytěkáním do vzduchu, naředěním či vazbou na sedimenty, dno a břehy řeky. V časové posloupnosti je vidět velký rozdíl mezi jednotlivými odběry – nejvyšší hodnoty připadají na červenec 2010. To lze vysvětlit jednak sníženým průtokem vody v řekách v sušším období, ale zejména pak obecně vyšší letní biologickou aktivitou; urychlené mikrobiologické a biochemické procesy (včetně dekompozičních) způsobují rychlejší koloběhy látek v přírodě, tak je tomu pravděpodobně i v případě jódu.

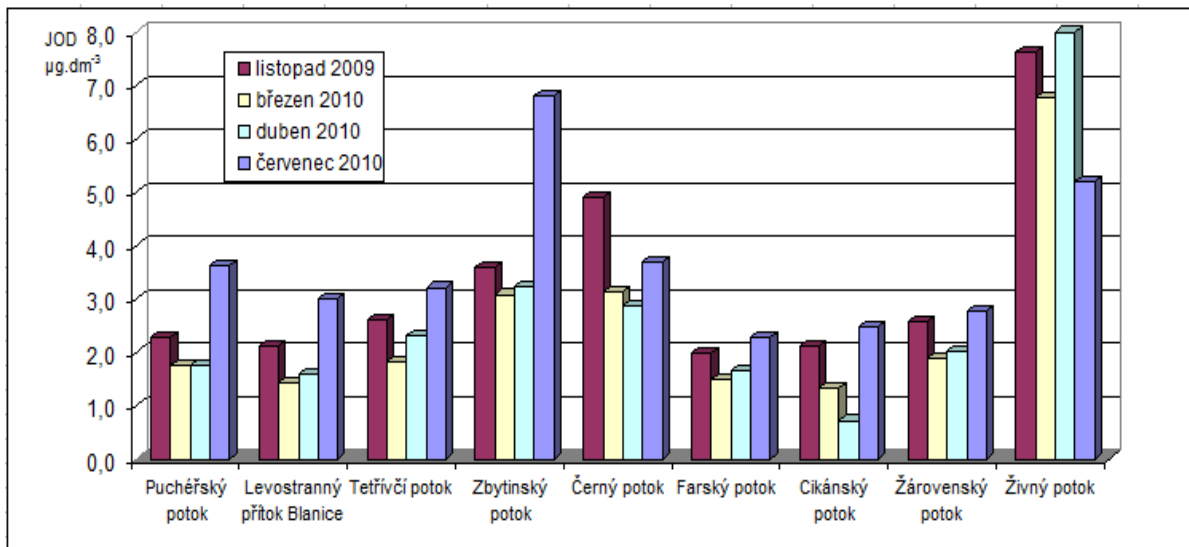


Obr. 3: Obsah jódu na měřených profilech řeky Blanice, seřazeno dle říční kilometráže.



Obr. 4: Vodivost na měřených profilech na řece Blanici, seřazeno dle říční kilometráže.

Námi naměřená data mohou vykazovat jistou míru fluktuace – zejména v důsledku toho, že obsah jódu ve vodách může být v některých případech do jisté míry závislý na množství vody v korytě toků a na srážkovém úhrnu. To je dáno především změnami v rozpustnosti jódu ve vodě, vyluhováním z půdní složky prostředí (v rovnováze půda-voda) a také smyvem ze srážek.



Obr. 5: Obsah jódu v přítocích řeky Blanice.

Údaje o koncentraci jódu v přítocích lze vyčíst z grafu na obrázku 5. Zvýšené hodnoty obsahu jódu jsou u Zbytinského potoka, což je patrně důsledek nejen zvýšené biologické aktivity, ale také příspěvkem menší obce Zbytiny, která svou odpadní vodu do zmíněného potoka vypouští. Již uvedenou vyšší biologickou aktivitu v létě podtrhuje i fakt, že na konci ČOV Zbytiny dochází k ustálení a dočištění vody v tzv. biologických rybnících, kde především v teplých letních dnech dochází vlivem zvýšené biologické aktivity ke snížení biologicky odstranitelného znečištění vody. I ostatní přítoky mají vyšší obsah jódu v letním měsíci červenci, kdy byl odběr prováděn, což dobře koresponduje i s koncentracemi v řece Blanici, do níž se všechny uváděné přítoky vlévají. Nejzajímavějším výsledkem s nejvyššími naměřenými hodnotami je pak hodnocení Živného potoka, což souvisí s vypouštěním přečištěné odpadní vody z ČOV Prachatice právě do uvedeného toku. Jedná se tedy o jód původu antropogenního, s nímž si čistírna odpadních vod nedokáže zcela poradit a významně tím přispívá ke zvýšení koncentrace jódu v Živném potoce.

VLIV ČOV NA OBSAH JÓDU V RECIPIENTECH

Měřeními přímo uvnitř čistírny během normálního provozu bylo zjištěno, že na přítoku do objektu byl obsah jódu v odpadní vodě až $57,9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (průměrně $49,1 \pm 12,0 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), na výpusti až $28,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (průměrně $19,6 \pm 11,9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Veškeré naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2. Zde je patrné, že Živný potok před tím, než do něj přiteče voda z čistírny, obsahuje běžné přirozené (pozařované) množství jódu ($2,1 - 3,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Několik set metrů po smíšení s vodou z čistírny byly ještě hodnoty obsahu jódu zvýšené na $5,2 - 9,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$! Jelikož na tomto úseku nebyl nalezen žádný jiný potenciální zdroj znečištění (jódem), musí se jednat o jód pocházející z odpadní vody z Prachatic; to potvrzují i námi naměřené hodnoty na výpusti ČOV, dosahující hodnot až $28,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nutno ovšem dodat, že například v červenci 2010 byly na výpusti naměřeny hodnoty obsahu jódu i daleko nižší, což je zřejmě dáno proměnlivým složením odpadních vod přitékající do čistírny a tudíž i různou rychlostí odstraňování jódu při čisticím procesu. Podobná měření byla provedena také v ČOV Zbytiny a u kořenové ČOV Břehov.

Tabulka 2 : Obsah jódu ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) v Živném potoku a na přítoku / odtoku ČOV Prachatice.

Tok \ datum odběru	březen 2010	duben 2010	červenec 2010
ŽIVNÝ P., před ČOV Prachatice	2,6	2,0	3,4
ŽIVNÝ P., pod výpustí ČOV Prachatice	6,8	9,4	5,2
ČOV Prachatice - přítok	35,4	57,9	53,9
ČOV Prachatice - odtok	24,3	28,5	6,1

VLIV VULKANICKÉ AKTIVITY NA OBSAH JÓDU VE SRÁŽKÁCH

Rychlý nástup sopečné aktivity a vytvoření naší hypotézy byly spolu s rozměry počasí příčinou toho, že odběry vzorků nebyly zcela kontinuální. Koncentrace jódu v námi odebraných vzorcích srážek před 17. dubnem 2010 se pohybovala mezi 1,03 a 2,61 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (viz tabulku 3). Oproti tomu ve srážkách získaných během výskytu sopečného prachu islandské sopky Eyjafjallajökul v atmosféře nad územím ČR byly hodnoty statisticky významně vyšší ($p < 0,001$). Jedná se právě o vzorky odebrané v období 17. až 26. dubna 2010 v oblasti jižních Čech. Obsah jódu v těchto srážkách byl 6,68 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ na lokalitě České Budějovice a 6,44 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ na lokalitě Veselí nad Lužnicí. Obě odběrová místa jsou od sebe vzdálena pouze 35 km, proto není překvapivé, že hodnoty byly vyrovnané. Vzorek z oblasti Jeseníků (Rapotín), vzdálené přes 200 km, je směsný a pochází ze srážek odebíraných mezi 17. dubnem a 6. květnem 2010. Nižší hodnotu obsahu jódu (6,19 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) oproti jihočeským lokalitám lze vysvětlit naředěním spadlých srážek s vysokou koncentrací jódu v průběhu konce dubna a srážek s nižší koncentrací jódu začátkem května a samozřejmě i chybou stanovení. Takto vysoká hodnota přesto dokazuje, že se i ve vzdálených lokalitách (v měřítku ČR) v atmosféře vyskytovalo výrazně zvýšené množství jódu, zřejmě vulkanického původu. Již po několika dnech došlo k opětovnému návratu koncentrace jódu ve srážkách na obvyklé hodnoty.

Tabulka 3 : Obsahy jódu ve srážkách na třech zájmových lokalitách. Vše v jednotkách $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

	01.02. - 28.02.	01.03. - 30.03.	01.04. - 16.04.	17.04. - 26.04.	27.04. - 04.05.	05.05. - 06.05.	07.05. - 09.05.	10.05. - 14.05.	15.05. - 16.05.
Veselí				6,44	2,56				
Č. Budějovice				6,68	2,14	2,31	2,51	0,76	1,32
Rapotín	1,03	1,78	2,61	6,19			1,58		

OBSAH JÓDU V LYZIMETRICKÝCH VODÁCH

Voda, která protéká půdou a následně je jímána do speciální nádoby, během poměrně pomalého průtoku půdním profilem reaguje s půdním roztokem a s koloidními částicemi. Složení půdy a obsah jódu spolu s okolními podmínkami určují, jaké množství jódu přejde do eluátu. Jód v lyzimetrické vodě v lokalitě Arnoštov (Šumava) pochází převážně ze srážek.

Statistickým vyhodnocením ANOVA jsme prokázali, že na hladině významnosti $p < 0,05$ je koncentrace jódu v lyzimetrické vodě ze stanoviště PASTVA (označení pro spásanou pastvinu) signifikantně vyšší, než na ostatních dvou stanovištích. Průměr zde činil $4,38 \pm 1,74 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, zatímco na stanovišti LOUKA jen $2,69 \pm 1,19 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a na stanovišti ÚHOR jen $2,25 \pm 1,39 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zvýšená koncentrace jódu pochází pravděpodobně z exkrementů paseného skotu, který je přikrmován doplňky s vysokým obsahem jódu. Takové množství jódu ovšem neumí organismus zvířat využít, přebytek tedy vyloučí do mléka a především do moči. Tou se jód dostává do půdy a částečně i do lyzimetrické vody. Na ostatních stanovištích, kde pasení dobytka neprobíhá, je tento vstup jódu do půdy a do vody vyloučen, což vysvětluje vyšší hodnoty právě pouze na stanovišti PASTVA.

Mezi stanovišti LOUKA a ÚHOR není významný rozdíl, co se týče obsahu jódu. Stanoviště LES slouží v tabulce pouze pro orientační porovnání. Mírné až střední výkyvy připisujeme okolním vlivům, nestálosti srážek i odběrů. Voda se ve sběrných nádobách hromadila vždy až do dalšího odběru s jednoměsíční periodicitou. Žádné kontaminace organickým materiálem nebyly během odběrů zaznamenány.

Tabulka 4: Obsah jódu ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) v lyzimetrických vodách na stanovištích v Arnoštově.

odběr. měsíc	LOUKA	PASTVA	ÚHOR	LES
červen 2010	2,41	4,78	2,05	
srpen 2010	4,55	6,61	4,72	
září 2010	1,96	1,87	2,55	
listopad 2010	3,85	6,65	3,67	
květen 2011	1,40	4,53	1,21	3,95
červen 2011	2,30	2,26	1,86	2,66
červenec 2011	3,68	4,12	1,57	1,56
září 2011	1,38	4,20	0,37	1,46

ZÁVĚR

Výsledky této práce lze shrnout do několika závěrů:

- Byla vypracována literární rešerše, která poskytuje ucelený soubor informací ohledně významu a výskytu jódu v prostředí a v organismech, a dále ohledně analytických možností jeho stanovení se zaměřením na ultrastopovou analýzu.
- Byla vypracována metoda stanovení velmi nízkých koncentrací jódu ve vodných vzorcích pomocí ICP-MS. Bylo prokázáno, že vliv typu filtru při přípravě vzorku k analýze není statisticky významný co se týká vnosu nečistot do analytu. Také byl doporučen antimon jako interní standard, a to zejména pro jeho stabilitu, menší náchylnost k tvorbě asociátů souvisejících s falešnou vyšší odezvou na „hmotě“ 129, nebo (např. oproti telluru) pro vyšší citlivost. Konzervaci vzorků s obsahem jódu nelze doporučit. Přidání kyseliny dusičné způsobí nestabilitu signálu a vytěkání části jódu ze vzorku v důsledku oxidace, přídavek vodného roztoku amoniaku nemá statisticky významný vliv. Přefiltrované vzorky je namísto konzervace vhodné uchovávat v temnu při nižší teplotě (4°C) a co nejdříve je proměřit na ICP-MS.
- Jód je vypouštěn do životního prostředí mimo jiné prostřednictvím odpadních a splaškových vod, například z lidských sídel. Výzkum naznačil, že ČOV odstraňují jód jen částečně, což ovšem při běžných koncentracích postačuje. Zajímavá by byla studie sledování změn koncentrace jódu během čistícího procesu ve velkých čistírnách náležícím k velkým městům a k městským aglomeracím, případně v průmyslových oblastech, kde s jodem a s jeho sloučeninami pracují. Vypouštěná odpadní voda by pak mohla obsahovat nezanedbatelná množství jódu, což by se mohlo projevit ve zvýšení koncentrace jódu v recipientech.

- Byla zmapována koncentrace jódu v tocích na dvou lokalitách – v povodí šumavské části řeky Blanice a na dvou potocích v oblasti Jeseníků. Obvyklé hodnoty koncentrace jódu v povrchových vodách toků se pohybují v řádu několika málo mikrogramů na litr vody. Tato koncentrace se v průběhu toku řeky nijak významně nemění. Vodní tok pravděpodobně reguluje obsah jódu ve vodě přirozeně. Určitým rušivým vlivem v této regulaci mohou být přehrady s kumulací stojaté vody, zemědělská činnost nebo vypusti ČOV a lidských sídel.
- Oproti povrchovým vodám byly srážky na obsah jódu chudší, obvyklé hodnoty jen výjimečně překračovaly 3 mikrogramy na litr vody. Během monitoringu obsahu jódu ve srážkách byla nepřímo prokázána zvýšená koncentrace tohoto prvku bezprostředně po výbuchu islandské sopky Eyjafjallajökull. Při sopečných erupcích se tyto hodnoty mohou i několikanásobně zvýšit, jak se tomu stalo na jaře roku 2010 při přechodu mraku se sopečným prachem a popelem atmosférou nad ČR. Bylo by zajímavé zkoumat a monitorovat hodnoty koncentrace jódu ve srážkách při výbuchu velké sopky ve světě a ve spolupráci s vulkanology popřípadě i vypočítat, kolik jódu se přibližně uvolní a přenesení se sopečným popelem. Další námět na výzkum by se mohl týkat hlubokomořských sopek na dně oceánů, není totiž zatím zjištěno, zda by jód v těchto vodách nemohl částečně pocházet z podmořských erupcí.
- V krátkém období jednoho roku byla s měsíční periodicitou měřena koncentrace jódu v lyzimetrických vodách na čtyřech pozemcích v lokalitě Arnoštov na Šumavě. Byly zjištěny statisticky významně vyšší hodnoty na jednom ze stanovišť, které bylo využíváno jako pastva pro chovaný dobytek. Jód tedy pravděpodobně pocházel z moči a z výkalů skotu, neboť právě touto cestou skot vylučuje přebytky jódu ze svého těla. Pokud vezmeme v úvahu, že většina chovaného dobytka na světě je příkrmována jódovými doplňky, bylo by zajímavé stanovit koncentrace jódu např. v odpadních vodách z velkých chovů, rozšířených například na středozápadě USA.