

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Analytická chemie



Bc. Pavla Švecová

STANOVENIE PRVKOV VO VZORKÁCH LISTOV A PÔDY TECHNIKOU ICP-MS

Stanovení prvků ve vzorcích listů a půdy technikou ICP-MS

Elemental analysis of leaf and soil samples using the ICP-MS

Diplomová práce

Vedúci diplomovej práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2024

Táto práca vznikla v súvislosti s riešením projektu GAUK 297121.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 6. května 2024.

.....
Bc. Pavla Švecová

Pod'akovanie

Rada by som pod'akovala školiteľovi RNDr. Jakubovi Hraníčkovi, PhD za jeho užitočné a odborné rady, čas, trpezlivosť, pomoc a ochotu pri spracovaní diplomovej práce. Ďakujem aj Bc. Helene Buškovej za pomoc pri príprave vzoriek pôdy k analýze a Mgr. Tereze Krajzingrovej za poskytnutie doplňujúcich informácií o vzorkách. Pod'akovanie patrí tiež mojej rodine, priateľom a všetkým, ktorí ma podporovali počas celej doby štúdia.

Abstrakt SK

Diplomová práca je zameraná na stanovenie vybraných prvkov vo vzorkách listov a pôdy. Stanovované prvky predstavovali arzén, kadmium, meď, nikel, olovo, vápnik a zinok. Analyzované vzorky pochádzajú z rôznych lokalít Českej republiky a z mnohých európskych krajín. V rámci tejto diplomovej práce nebolo uskutočnené vzorkovanie.

Vzorky listov boli podrobené sušeniu a mikrovlnnému rozkladu pre stanovenie celkového obsahu prvkov vo vzorkách. Vzorky pôdy boli analyzované na obsah prvkov stanovením vylúhovateľného obsahu prvkov. Tiež bolo potrebné zvolenie vhodnej extrakčnej techniky, pričom bola zvolená metóda extrakcie pôd lúčavkou kráľovskou, ktorú popisuje norma ISO 11466. Extrakčná metóda bola tiež overená využitím pôdných certifikovaných referenčných materiálov. Obsah vybraných prvkov vo vzorkách listov a pôdy je analyzovaný metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS).

Koncentrácie prvkov v analyzovaných vzorkách listov vykazujú široké rozmedzie hodnôt. Hodnoty pre vápnik dosahujú 0,98 – 16,6 mg g⁻¹, nikel 0,16 – 10,20 µg g⁻¹, meď 2,60 – 43,80 µg g⁻¹, zinok 13,4 – 489 µg g⁻¹, arzén 0,01 – 11,60 µg g⁻¹, kadmium < LOD – 7,02 µg g⁻¹ a pre olovo 0,03 – 71,40 µg g⁻¹. Vyššie koncentrácie ťažkých prvkov sú pozorované v prípade vzoriek pochádzajúcich z oblastí, v ktorých prebiehali ťažbové procesy, prípadne ide o oblasti nachádzajúce sa v blízkosti priemyselných území.

Výťažnosť extrakcie prvkov pre certifikované referenčné materiály sa pohybuje v rozmedzí 68,4 – 121 %. Boli použité dva typy certifikovaných referenčných materiálov, pričom v oboch prípadoch bol pozorovaný pokles výťažnosti pre vybrané prvky v nasledovnom poradí: As > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb.

Pôdne extrakty vykazujú tiež široké rozmedzie koncentrácií stanovovaných prvkov (vápnik < LOD – 3,47 mg g⁻¹, nikel 0,186 – 413 µg g⁻¹, meď < LOD – 997 µg g⁻¹, zinok < LOD – 832 µg g⁻¹, arzén 0,115 – 86,50 µg g⁻¹, kadmium 0,005 – 120 µg g⁻¹ a olovo 7,35 – 4560 µg g⁻¹). Vyššie koncentrácie ťažkých prvkov sú pozorované v prípade pôdných vzoriek, ktoré opäť pochádzajú z oblastí s vyšším znečistením prostredia.

Kľúčové slová

Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou, ICP-MS, kovy, listy, pôda, mineralizácia, extrakcia, certifikovaný referenčný materiál

Abstrakt CZ

Tato diplomová práce je zaměřena na stanovení vybraných prvků ve vzorcích listů a půdy. Stanovovanými prvky byly arsen, kadmium, měď, nikl, olovo, vápník a zinek. Analyzované vzorky pocházejí jednak z různých lokalit České republiky a dále z řady evropských krajín. V rámci této diplomové práce nebylo provedeno vzorkování.

Vzorky listů byly připravené ke stanovení celkového obsahu prvků sušením a mikrovlnným tlakovým rozkladem. Vzorky půdy byly analyzovány na obsah vylouhovatelého obsahu vybraných prvků. Zvolená extrakční technika představovala metodu popsánu normou ISO 11466, která pracuje s lučavkou královskou jako extrakčním činidlem. Metoda byla ověřena využitím certifikovaných materiálů. Obsah vybraných prvků ve vzorcích byl stanoven metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

Koncentrace prvků v analyzovaných vzorcích listů vykazují široké rozmezí hodnot. Hodnoty pro vápník dosahují koncentrací v rozmezí 0,98 – 16,6 mg g⁻¹, pro nikl 0,16 – 10,20 μg g⁻¹, pro měď 2,60 – 43,80 μg g⁻¹, pro zinek 13,4 – 489 μg g⁻¹, pro arsen 0,01 – 11,60 μg g⁻¹, pro kadmium < LOD – 7,02 μg g⁻¹ a pro olovo 0,03 – 71,40 μg g⁻¹. Vyšší koncentrace těžkých prvků jsou pozorovány v případě vzorků pocházejících z oblastí, ve kterých probíhaly těžební procesy, případně jde o oblasti nacházející se v blízkosti průmyslových území.

Výtěžnosti extrakcí prvků pro certifikované referenční materiály dosahují rozmezí 68,4 – 121 %. Byly použity dva typy referenčních materiálů, ve kterých byla pozorována výtěžnost prvků v pořadí: As > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb.

Půdní extrakty vykazují taktéž široké rozmezí koncentrací stanovovaných prvků (vápník < LOD – 3,47 mg g⁻¹, nikl 0,186 – 413 μg g⁻¹, měď < LOD – 997 μg g⁻¹, zinek < LOD – 832 μg g⁻¹, arsen 0,115 – 86,50 μg g⁻¹, kadmium 0,005 – 120 μg g⁻¹ a olovo 7,35 – 4560 μg g⁻¹). Vyšší koncentrace těžkých prvků jsou pozorovány v případě vzorků půdy, pocházejících z oblastí s vyšším znečištěním prostředí.

Klíčová slova

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, ICP-MS, kovy, listy, půda, mineralizace, extrakce, certifikovaný referenční materiál

Abstract EN

The aim of this thesis was to determine the content of selected elements, namely arsenic, cadmium, copper, nickel, lead, calcium, and zinc in leaf and soil samples. The analysed samples were received from many locations in the Czech Republic and various European countries.

Leaf samples were dried and digested in a microwave digestion system for the determination of the total content of elements. Soil samples were analysed using an extraction procedure with aqua regia as the extractant according to ISO 11466. This method was also applied to certified reference materials to verify the usage of this procedure. The content of elements in leaf and soil samples was analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

The content of elements in leaves showed a wide range of values for each element. Concentrations of elements ranged for calcium 0.98 to 16.6 mg g⁻¹, nickel 0.16 to 10.20 µg g⁻¹, copper 2.60 to 43.80 µg g⁻¹, zinc 13.4 to 489 µg g⁻¹, arsenic 0.01 to 11.60 µg g⁻¹, cadmium < LOD to 7.02 µg g⁻¹, and lead 0.03 to 71.40 µg g⁻¹, respectively. Generally, higher values of heavy metals were obtained for samples from areas with mining activities or from industrial zones.

Recovery of elements in the used certified reference materials showed values ranging from 68.4% to 121%. Two types of reference materials were used, and the recovery showed the same order for the elements in both used materials: As > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb.

Soil extracts also showed a wide range of concentrations for determined elements (calcium < LOD to 3.47 mg g⁻¹, nickel 0.186 to 413 µg g⁻¹, copper < LOD to 997 µg g⁻¹, zinc < LOD to 832 µg g⁻¹, arsenic 0.115 to 86.50 µg g⁻¹, cadmium 0.005 to 120 µg g⁻¹, and lead 7.35 to 4560 µg g⁻¹, respectively). Higher content of heavy metals was observed for soil samples from areas with higher environmental contamination.

Key words

Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS, metals, leaves, soil, mineralization, extraction, certified reference material

Obsah práce

1	ÚVOD.....	- 10 -
1.1	Cieľ diplomovej práce.....	- 10 -
2	TEORETICKÁ ČASŤ	- 11 -
2.1	Stanovované prvky.....	- 11 -
2.1.1	Arzén	- 11 -
2.1.2	Kadmium.....	- 12 -
2.1.3	Meď	- 14 -
2.1.4	Nikel.....	- 15 -
2.1.5	Olovo.....	- 17 -
2.1.6	Vápnik.....	- 18 -
2.1.7	Zinok	- 20 -
2.2	Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS).....	- 22 -
2.2.1	Úprava vzorky pred analýzou.....	- 22 -
2.2.2	Inštrumentácia ICP-MS	- 23 -
2.2.3	Interferencie v ICP-MS	- 28 -
2.2.4	Porovnanie ICP-MS s ďalšími spektrometrickými technikami.....	- 30 -
2.3	Stanovenie obsahu kovov v listoch a pôde.....	- 32 -
2.3.1	Stanovenie obsahu prvkov v listoch – súčasný výskum.....	- 33 -
2.3.2	Stanovenie obsahu prvkov v pôde – súčasný výskum.....	- 34 -
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	- 37 -
3.1	Používané prístroje a zariadenia.....	- 37 -
3.2	Používané chemikálie.....	- 37 -
3.3	Vzorky.....	- 38 -
3.4	Pracovný postup.....	- 39 -
3.4.1	Spracovanie vzoriek listov	- 39 -
3.4.2	Spracovanie vzoriek pôdy	- 41 -
4	VÝSLEDKOVÁ ČASŤ A DISKUSIA.....	- 44 -
4.1	Mikrovlnný rozklad vzoriek listov a pôd	- 44 -
4.2	Prvková analýza pomocou ICP-MS	- 46 -
4.2.1	Parametre merania ICP-MS.....	- 46 -
4.2.2	Kalibračné závislosti, medze detekcie a medze stanoviteľnosti.....	- 47 -
4.2.3	Koncentrácie prvkov vo vzorkách listov	- 50 -
4.2.4	Koncentrácie prvkov v pôdnych výluhoch.....	- 52 -
5	ZÁVER.....	- 56 -
6	Použitá literatúra	- 57 -
	PRÍLOHA	- 63 -

Zoznam uvedených skratiek a symbolov

AAS	atómová absorpčná spektrometria
BEC	koncentrácia na úrovni pozadia (<i>Background Equivalent Concentration</i>)
c	koncentrácia
CPS	odozva prístroja (<i>Counts Per Second</i>)
DCP	jednosmerne viazaná plazma (<i>Direct Coupled Plasma</i>)
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DTPA	dietylén-triamín-pentaoctová kyselina
EDTA	etyléndiamín-tetraoctová kyselina
F-AAS	atómová absorpčná spektrometria s plameňovým atomizátorom (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FIA	prietoková injekčná analýza (<i>Flow Injection Analysis</i>)
GF-AAS	atómová absorpčná spektrometria s grafitovým atomizátorom (<i>Graphite Furnance Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HPLC-ICP-MS	hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou v spojení s vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (<i>High Performance Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP-AES	atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>)
ICP-OES	optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
ICP-MS	hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
$L_{1,2}$	interval spoľahlivosti hodnoty
LOD	detekčný limit (<i>Limit Of Detection</i>)
LOQ	limit kvantifikácie (<i>Limit Of Quantification</i>)

m	hmotnosť
MIP	mikrovlnne indukovaná plazma (<i>Microwave Induced Plasma</i>)
p	tlak
P	výkon
PTCDI	perylén-tetrakarboxyl-diimid
PVC	polyvinylchlorid
R	koeficient determinácie
rps	rýchlosť otáčok za sekundu (<i>Rotations Per Second</i>)
RSD	relatívna smerodajná odchýlka (<i>Relative Standard Deviation</i>)
s	smerodajná odchýlka súboru
t	čas
T	teplota
W	watt
z	náboj

1 ÚVOD

Súčasný výskumy zaoberajúce sa kontamináciou životného prostredia sa zameriavajú aj na organizmy, ktoré môžu slúžiť ako bioindikátory znečistenia životného prostredia. Potenciál vo využití sýkoriek veľkých (*Parus Major*) spočíva v sledovaní vzťahov medzi kontamináciou životného prostredia a ich gastrointestinálnou mikrobiotou. Kontamináciu životného prostredia je vhodné sledovať analýzou vzoriek listov a pôdy¹.

Nepriaznivé účinky kovov vyskytujúcich sa v životnom prostredí na ľudské zdravie sú dlhodobo známe, pričom vystavenie človeka pôsobeniu kovov v mnohých oblastiach pretrváva a predstavuje naďalej aktuálny problém. Emisia ťažkých kovov do životného prostredia je uskutočňovaná viacerými cestami, medzi ktoré patrí emisia vzduchom, znečistenie povrchovými vodami a prenosom v pôde².

Analytické techniky využiteľné pre stanovenie stopových koncentrácií prvkov vyžadujú rozklad pevných vzoriek pred analýzou. Pre stanovenie extrahovateľného obsahu prvkov vo vzorkách pôdy je potrebné zvolenie vhodnej extrakčnej techniky³.

Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou ICP-MS je využiteľnou metódou v prípade analýzy rôznych typov vzoriek a matric. Metóda má mnoho výhod, medzi ktoré patrí vysoká citlivosť a nízke detekčné limity (ppt – ppq). Súčasný využitie ICP-MS je v oblasti rutínnej analýzy v geochemii, monitorovaní životného prostredia a priemysle (potravinárskom, chemickom, polovodičovom a jadrovom)⁴.

1.1 Cieľ diplomovej práce

Hlavným cieľom diplomovej práce bolo stanovenie obsahu arzenu, kadmia, medi, niklu, olova, vápnika a zinku vo vzorkách listov a pôdy metódou ICP-MS. Splnenie hlavného cieľa vyžadovalo naplnenie čiastkových cieľov, ktoré zahŕňali

- sušenie a mikrovlnný rozklad vzoriek listov,
- úpravu vzoriek pôd pred analýzou a výber vhodnej extrakčnej metódy pre stanovenie vylúhovateľného obsahu prvkov vo vzorkách pôdy,
- overenie účinnosti zvolenej extrakčnej metódy na certifikovaných pôdnych referenčných materiáloch.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Stanovované prvky

2.1.1 Arzén

Arzén je polokov, ktorý sa nachádza v V.A skupine periodickej sústavy prvkov a v štvrtej perióde. Jediným stabilným izotopom arzénu je izotop ^{75}As . Napriek jeho relatívne nízkemu zastúpeniu v zemskej kôre, ktoré sa pohybuje okolo 0,0001%, je pomerne značne zastúpený v prírode. Vyskytuje sa vo forme minerálov spolu s inými prvkami ako meď, olovo a zlato. Môže existovať v rôznych oxidačných stavoch ako As^{3-} , As^0 , As^{3+} a As^{5+} . Elementárna podoba arzénu v prírode je málo bežná, pričom k jeho výskytu v životnom prostredí prispieva do značnej miery antropogénna činnosť⁵.

História arzénu je spojená s jeho používaním ako jedu, pričom často bol označovaný za „kráľa jedov“ alebo „jed kráľov“ vďaka jeho silnému účinku a nenápadnosti. Využíval sa tiež ako pigment, ktorý sa používal napríklad aj pri výrobe hračiek a látok. Neskôr našiel využitie aj pri výrobe tapiet⁶.

Antropogénna činnosť patrí medzi významných prispievateľov zvýšeného obsahu arzénu v životnom prostredí. Značný podiel na jeho vyššom výskyte v životnom prostredí má spaľovanie uhlia, pozostatky mŕtvých polí, garbiarsky priemysel a výroba pigmentov a farbív⁵. Poľnohospodárstvo pracovalo najmä s anorganickými zlúčeninami arzénu, akými boli arzeničnan vápenatý, hydrogenarzeničnan olovnatý alebo arzeničnan sodný, ktoré sa využívali ako pesticídy, prípadne insekticídy na odkôrovanie stromov a v hovädzích a ovčích stádach na ochranu proti kliešťom, blchám a všiam⁷.

Spektrometrické metódy patria k často používaným metódam stanovenia celkového obsahu prvkov v prírodných vzorkách. Na stanovenie celkového obsahu arzénu vo vzorkách koreňov a listov reďkovky bola v štúdiu použitá analýza atómovou absorpčnou spektrometriou a hmotnostnou detekciou s indukčne viazanou plazmou. Pre analýzu vzoriek, ktoré sú rozložené metódou suchého rozkladu, je vhodná analýza metódou AAS, pričom vzorky rozložené mokrou cestou je naopak výhodnejšie analyzovať metódou ICP-MS⁸.

Ďalšia štúdia sa zaoberala stanovením špecií arzénu vo vzorkách listov bylinkových čajov a v ich extraktoch metódou HPLC-ICP-MS. Stanovované špecie arzénu predstavovali formu anorganickú (ióny As^{3+} a As^{5+}) a organickú (metylované deriváty arzónovej

kyseliny). Použitá metóda sa vyznačuje vysokou mierou citlivosti pre jednotlivé špecie arzénu⁹.

Ďalšou separačnou metódou, vhodnou v spojení s ICP-MS, je iónovo výmenná chromatografia. Spojenie separačnej a spektrometrickej metódy umožňuje zistiť distribúciu foriem arzénu v pôdnych extraktoch. Gradientová elúcia zriedenou kyselinou dusičnou je robustná separačná technika a umožňuje získanie extraktov, ktoré sa vyznačujú dlhotrvajúcou stabilitou. Stanovenie celkového množstva arzénu vo vzorkách môže byť vyhodnotené za využitia mikrovlnného tlakového rozkladu, napríklad za použitia zmesi kyseliny dusičnej a peroxidu vodíka¹⁰.

Obsah celkového a mobilného množstva arzénu v anorganickej forme v pôdach je možné stanoviť elektrochemicky použitím katodickej rozpúšťacej voltametrie na kvapkovej ortuťovej elektróde v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou. Celkové množstvo arzénu vo vzorkách je následne vhodné stanoviť metódou mikrovlnného rozkladu s vhodnou kombináciou kyselín. Jednou z možných extrakčných metód pre stanovenie vylúhovateľného obsahu arzénu je použitie octovej kyseliny. Použitie extrakčných metód umožňuje následné vyhodnotenie dostupnosti prvkov z pôdy¹¹.

2.1.2 Kadmium

Kadmium je prvok, ktorý sa nachádza v II.B skupine a piatej perióde periodickej sústavy prvkov. Ide o kujný a ťažný kov, ktorý je odolný voči korózii¹². Je zastúpený vo forme ôsmich stabilných izotopov: ¹⁰⁶Cd (1,25 %), ¹⁰⁸Cd (0,89 %), ¹¹⁰Cd (12,49 %), ¹¹¹Cd (12,80 %), ¹¹²Cd (24,13 %), ¹¹³Cd (12,22 %), ¹¹⁴Cd (28,73 %) a ¹¹⁶Cd (7,49 %)¹³. Vo väčšine zlúčenín sa vyskytuje v oxidačnom stave Cd²⁺.

Medzi stále zdroje znečistenia životného prostredia kadmium patria mnohé antropogénne aktivity, pričom najčastejšie ide o aplikáciu kadmia v rôznych priemyselných odvetviach. Používa sa ako stabilizátor PVC produktov a pri výrobe Ni-Cd batérií. Jeho zlúčeniny slúžia ako prísada do farbív. Spaľovanie fosílnych palív a používanie fosfátových hnojív možno tiež zaradiť medzi významných prispievateľov koncentrácie kadmia v životnom prostredí¹².

Výskyt kadmia v životnom prostredí sa môže pohybovať aj v oblasti veľmi nízkych koncentrácií. Napriek dobrej citlivosti a selektivite analytických metód, medzi ktoré patrí aj atómová absorpčná spektrometria, je rozhodujúcim krokom separácia alebo zakoncentrovanie stopového množstva kadmia z matrice vzorky. Medzi využiteľné separačné techniky patrí napríklad zrážanie, extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych

roztokov a extrakcia kvapaliny kvapalinou. Použitie separácie na tuhej fáze je vhodné aj v kombinácií s citlivejšími technikami, akými sú ICP-MS a ICP-AES. Extrakciou na tuhej fáze možno dosiahnuť zníženie množstva potrebného rozpúšťadla a kratšiu dobu extrakcie. Výhodou je tiež možná výmena fázy sorbentu. Metóda je vhodná v prípade analýzy veľkého počtu vzoriek, pri ktorých sa pracuje s veľkými objemami¹⁴.

Kadmium je biologicky dobre dostupný prvok v pôdach v porovnaní s inými kovmi a je ľahko prenášaný koreňmi až k plodom rastliny. Korene rastlín sa vyznačujú spravidla vyššou koncentráciou kadmia v porovnaní s plodmi rastlín. Avšak, v niektorých rastlinách, medzi ktoré patrí aj listová zelenina rastúca na neznečistených pôdach, možno kadmium primárne lokalizovať v listoch. Na stanovenie koncentrácie kadmia boli vzorky listovej zeleniny rozomleté a rozložené mikrovlnným tlakovým rozkladom, pričom koncentrácia kadmia vo vzorkách bola stanovovaná metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. Stupeň akumulácie kadmia môže byť ovplyvnený aj aplikáciou pôdnych hnojív, pričom najvyššia koncentrácia kadmia bola nájdená vo vzorkách listov, ktoré boli pestované na minerálnych hnojených pôdach¹⁵.

Vlastnosti kovov prítomných v pôdach, medzi ktoré patrí ich mobilita a biologická dostupnosť, nie sú spoľahlivo popísané len na základe ich celkovej koncentrácie. Množstvo biologicky dostupného prvku z pôdy je často uvádzané ako koncentrácia prvku vo vodnej fáze. Distribúcia kovu medzi pevnou a vodnou fázou v póroch pôdy je popísaná rozdeľovacou rovnováhou. Avšak, koncentrácia rozpusteného kovu nemusí predstavovať množstvo kovu prístupného pre pôdne organizmy. Tvorba iónových párov, komplexných zlúčenín, polymérov a ďalších foriem kovu môže prispievať k zníženiu obsahu voľných iónov kovu v extraktoch¹⁶.

Distribúcia kovu v pôde závisí aj na základných vlastnostiach pôdy. Kov môže byť sorbovaný (viazaný) pôdou rôznymi procesmi, ktoré zahŕňajú komplexáciu, iónovú výmenu a ďalšie deje, ktoré prebiehajú na základe chemických alebo fyzikálnych princípov. Charakterizácia distribúcie kadmia distribučným koeficientom je vhodná v prípade výskytu kadmia v nízkych koncentráciách. Ide o podiel koncentrácie kadmia v pevnom podiele pôdy a koncentrácie kadmia v roztoku za rovnováhy. Hodnota pH nepredstavuje parameter, ktorý by významným spôsobom ovplyvňoval sorpciu kadmia v pôde. Obsah uhlíka a schopnosť výmeny kationov patria medzi pôdne parametre, ktoré sú rozhodujúce pri sorpcii kadmia v pôde¹⁷.

2.1.3 Med'

Med' je prechodný kov, ktorý patrí do I. B skupiny a štvrtej periódy periodickej sústavy prvkov. Vyskytuje sa vo forme dvoch stabilných izotopov ^{63}Cu a ^{65}Cu s relatívnym zastúpením 69,17 % a 30,83 %. Zúčastňuje na mnohých fyziologických a biochemických procesoch v živých systémoch ako redoxne aktívny kov a vyskytuje sa v oxidačných stavoch Cu^+ a Cu^{2+} .

Med' je často používaným kovom v mnohých priemyselných odvetviach, medzi ktoré patrí aj poľnohospodárstvo. Zámerné používanie fungicídov a herbicídov spôsobuje výskyt medi v pôdach vo forme anorganickej (napríklad sulfáty a hydroxidy meďnaté) a organickej (ako napríklad soli medi s naftalénovou kyselinou)¹⁸.

Vzorky jedál, medzi ktoré bola zaradená aj kategória listov, boli analyzované z hľadiska obsahu viacerých prvkov hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou. Úprava vzoriek predstavovala ich vysušenie do konštantnej hmotnosti, rozomletie a následne mikrovlnný tlakový rozklad za použitia koncentrovanej kyseliny dusičnej¹⁹.

Stanovenie obsahu medi spolu so zinkom bolo uskutočnené v pôdnych vzorkách z oblasti severného Talianska, v ktorej je rozšírený chov hospodárskych zvierat a používanie hnojív. Vyhodnotenie obsahu prvkov v pôde predstavovalo stanovenie koncentrácie prvkov vo výluhoch lúčavky kráľovskej, pričom metóda bola modifikovaná o mikrovlnný tlakový rozklad. Obsah prvkov bol stanovovaný metódou atómovej absorpčnej spektrometrie, pričom výsledný obsah medi sa vyznačoval väčším rozmedzím koncentrácií oproti obsahu zinku vo vzorkách pôdy. Na obsah prvkov boli tiež analyzované pletivá rastlín, ktoré rastú vo vybraných vzorkách pôd. Výsledky oboch analýz slúžili na vyhodnotenie príjmu študovaných prvkov rastlinami. Každá sledovaná rastlina sa vyznačovala vyššou mierou akumulácie zinku oproti akumulácii medi²⁰.

Štúdium vzoriek znečistených pôd meďou je vhodné doplniť o sledovanie kontaminácie rastlín, ktoré v nich rastú. Znalosť akumulácie a tolerancie medi vo vzorkách rastlín, ktoré rastú ako buriny na meďou kontaminovaných viniciach, môže poskytnúť informáciu, na základe ktorej môžu rastliny poskytovať pôde určitú formu ochrany. Na analýzu boli použité vzorky pôdy, koreňov a listov burín, ktoré boli usušené, mikrovlnne rozložené a analyzované metódou ICP-OES na prítomnosť vybraných prvkov. Mnohé vzorky z vybraných druhov burín sa vyznačovali schopnosťou silno akumulovať meď v listoch, vďaka čomu môžu poskytovať spoľahlivú fytoextrakciu medi z pôdy²¹.

Stanovenie obsahu medi dostupnej z pôdy je vhodné za využitia extrakčných metód.

Medzi využiteľné extrakčné činidlá možno zaradiť EDTA, DTPA, octan amónny a chlorid vápenatý. Koncentráciu medi vo výsledných extraktoch možno stanoviť plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou alebo atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou v závislosti na rozsahu koncentrácií medi vo vzorkách²².

Boli skúmané faktory, ktoré vplývajú na distribúciu medi v pôdach v rámci viacerých európskych krajín, pričom na vyhodnotenie boli použité výsledky získané analýzou viac ako dvadsaťtisíc vzoriek pôd. Laboratórna analýza vzoriek vychádzala z normy ISO 11466, ktorá využíva lúčavku kráľovskú ako extrakčné činidlo stopových prvkov v kombinácii s mikrovlnným tlakovým rozkladom. Výluhy boli následne analyzované optickým emisným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou. Okrem antropogénnej činnosti ovplyvňujú koncentráciu medi v pôde aj jej vlastnosti, ktorými sú napríklad pH, obsah organického uhlíka a hliny, vlhkosť a klimatické podmienky v danej oblasti²³.

2.1.4 Nikel

Nikel je kovový prvok, ktorý sa nachádza v štvrtej perióde a VIII.B skupine periodickej sústavy prvkov. Prirodzene sa vyskytuje v zemskej kôre primárne vo forme sulfidov a oxidov. Je odolný voči korózii na vzduchu a má kovový lesk²⁴. Vyskytuje vo forme piatich stabilných izotopov ⁵⁸Ni (67,7 %), ⁶⁰Ni (26,2 %), ⁶¹Ni (1,25 %), ⁶²Ni (3,66 %) a ⁶⁴Ni (1,16 %)²⁵. Chémia niklu je podobná chémii železa a kobaltu²⁶.

Nikel slúži najčastejšie na výrobu nehrdzavejúcich kovov. Priemyselné využitie niklu zahŕňa produkciu čistého kovu a jeho zliatin, elektrolytické pokovovanie, výrobu Ni-Cd batérií, využitie v katalýze a pri konštrukcii elektronických komponent (napríklad vákuové trubice) a iných predmetov (turbíny do lietadiel, lode, vojenská výzbroj, potreby do domácnosti).

Spektrometrické metódy sú často využívané analytické techniky na stanovenie obsahu niklu vo vzorkách, ktoré sa vyznačujú rozmanitou matricou. Vzorky s rôznorodými matricami sú často biologické vzorky (napríklad moč, krv), pôda, voda a potravinové vzorky. Využívané spektrometrické metódy predstavujú hmotnostnú, infračervenú spektrometriu, spektrometriu v UV a VIS oblasti, prípadne elektrónovú paramagnetickú rezonanciu. Metódy ICP-AES a ICP-MS využívajúce indukčne viazanú plazmu sú vhodné v prípade kvantifikácie nižších detekčných limitov niklu (do 0,1 ppb)²⁴.

Metóda stanovenia vybraných iónov kovov fluorescenciou sa vyznačuje robustnosťou, vysokou citlivosťou, selektivitou, krátkou dobou analýzy a nedeštruktívnou metodológiou. Využívajú sa fluorescenčné chemosenzory, ktoré pozostávajú z iónofóru (funguje ako

receptor), fluorofóru (signalizujúcej polovice) a rozpery (časť, ktorá spája iónofór a fluorofór). Boli navrhnuté štruktúry fluorescenčných senzorov pre stanovenie niklu, ktoré obsahujú PTCDI (perylén-tetrakarboxyl-diimid) alebo benzotiadiatiazolové a triazolové jednotky²⁷.

Dostupnosť niklu pre rastliny z pôdy je výrazne znížená v dôsledku vápnenia pôdy a aplikácie veľkého množstva hnojív na báze fosforu. Biologická dostupnosť môže byť stanovovaná chemicky extrakčnými metódami. Pri použití jednostupňovej (jednokrokovej) extrakcie vzoriek pôdy koreluje výsledný obsah daného prvku v extrakte s jeho biologickou dostupnosťou pre rastliny. Možno využiť mnohé extrakčné činidlá líšiace sa extrakčnou silou. Odlišný spôsob analýzy je uskutočnený v prípade sekvenčnej (viackrokovej) analýzy, v priebehu ktorej sú pri extrakcii vzoriek použité viaceré extrakčné činidlá. Rastúca iónová sila použitých činidiel umožňuje rozpustenie foriem kovov, ktoré sú silnejšie pútané k matrici vzorky.

Analýza obsahu niklu vo vzorkách pôdy bola uskutočnená viacerými extrakčnými metódami. Lúčavka kráľovská bola použitým extrakčným činidlom pre stanovenie celkového obsahu niklu v pôdnych výluhoch. Jdnostupňová extrakcia bola uskutočnená dvomi odlišnými činidlami, kyselinou chlorovodíkovou a DTPA. Sekvenčná extrakcia zahŕňala použitie viacerých činidiel (octová kyselina, roztok soli kyseliny chlorovodíkovej a hydroxylamínu, roztok peroxidu vodíka s octanom amónnym, lúčavka kráľovská). Obsah niklu vo výsledných extraktoch bol stanovený plameňovou absorpčnou spektrometriou²⁸.

Stanovenie koncentrácie niklu v pôdnych výluhoch môže slúžiť na zistenie empirických vzťahov medzi vlastnosťami pôdy a prahovými hodnotami, ktoré charakterizujú toxicitu niklu. Možno tak odhadnúť potenciálne riziko, ktorému je životné prostredie vystavené. Rôzna koncentrácia niklu v rastlinách, ktoré rastú na analyzovaných pôdach, môže byť objasnená tiež rozpustnosťou niklu v pôde, prípadne jeho špeciáciou v pôdnom výluhu. Celková koncentrácia niklu v pôdnych vzorkách bola stanovovaná metódou ICP-AES z pôdnych výluhov za použitia lúčavky kráľovskej ako extrakčného činidla. Prahová hodnota, ktorá určuje toxicitu niklu, bola podobná pre voľný ión Ni^{2+} a rozpustnú formu Ni, z čoho možno usúdiť, že pre monitorovanie nebezpečenstva znečistenia týmto kovom nie je špeciácia nevyhnutná²⁹.

2.1.5 Olovo

Olovo je kovový prvok, ktorý sa nachádza v šiestej perióde periodickej sústavy prvkov a IV. A skupine. Patrí tak medzi prvky p-bloku.

Vyznačuje sa svetlým leskom, je tvárny, kujný a slabý vodič elektrického prúdu. Je tiež veľmi odolný voči korózii. Vyskytuje sa v oxidačných stavoch Pb^{2+} a Pb^{4+} , pričom vo väčšine anorganických zlúčenín najčastejšie figuruje forma Pb^{2+} . Je zastúpený vo forme štyroch stabilných izotopov: ^{204}Pb (1,48 %), ^{206}Pb (23,6 %), ^{207}Pb (22,6 %) a ^{208}Pb (52,3 %) ³⁰.

Olovo patrí medzi významné polutanty, ktoré znečisťujú aj územie Českej republiky. Viac ako 90 % olova prítomného v biosfére je antropogénneho pôvodu. Vyvoláva mnoho nepriaznivých účinkov na ľudské zdravie, pôsobí najmä na nervový a obehový systém človeka, pričom škodlivé sú aj nízke koncentrácie olova. Ťažký priemysel je v rámci Českej republiky rozptýlený najmä v oblasti severných Čiech. Medzi hlavné zložky ťažkého priemyslu patrí petrochémia, výroba syntetického kaučuku, plastov a chemikálií používaných v domácnostiach ³¹.

Kontaminácia rastlín olovom a ďalšími kovmi z atmosféry je preukázaná v mnohých štúdiách. Avšak, mechanizmus zodpovedný za príjem kovov listami nie je dostatočne objasnený. Boli skúmané vzorky hlávkového šalátu, ktorý sa často používa ako modelová rastlina pre štúdium prenosu kovov v rastlinách. Analýza vzoriek bola uskutočnená viacerými analytickými metódami. Distribúcia olova a ďalších kovov v listoch bola stanovená metódou mikroröntgenovej fluorescenčnej spektrometrie. Objasnenie celkovej morfológie listov a elementárneho zloženia bolo uskutočnené röntgenovou mikroanalýzou. Ramanova spektrometria bola použitá na identifikáciu molekúl, ktoré sa nachádzali v oblastiach listov značne znečistených olovom ³².

Prvkové zloženie pôdy je hlavným zdrojom informácií o obsahu prvkov v plodoch rastlín. Kovy sa do rastlinnej biomasy dostávajú najmä príjmom koreňmi rastliny z pôdy. Medzi ďalšie zdroje kovov patrí aplikácia hnojív, pesticídov, potravinových aditív a zlúčenín uvoľnených počas technologického spracovania potravín. Boli analyzované vzorky hrozna a viničných pôd na obsah olova. Pôvod olova vo vzorkách bol stanovený v troch vinárskych oblastiach v Českej republike (Praha, Roudnice nad Labem a Most) na základe izotopických pomerov $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$. Vzorky pôd boli vysušené do konštantnej hmotnosti a preosiate cez sito o veľkosti pórov 2 mm a následne rozomleté v tretej miske. Extrakcia 0,5M zriedenou kyselinou dusičnou (zriedenie vodou v pomere

1:10) slúžila na uvoľnenie slabšie viazaného olova. Stanovenie izotopického pomeru a koncentrácií bolo uskutočnené metódou ICP-MS. Výsledné izotopické pomery $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vo vzorkách vína boli podobné v rámci skúmaných oblastí s odlišným horninovým zložením pôdy a znečistením životného prostredia, pričom vzorky pôdy sa vyznačovali vyšším rozmedzím koncentrácií izotopického pomeru. Možno predpokladať, že k zvýšenému obsahu olova v plodoch prispieva aj atmosférické znečistenie olovom³³.

Čistenie pôd chelatačnými činidlami je jedným zo študovaných návrhov pre očistenie kontaminovaných pôd extrakciou medzi dve nemiešateľné fázy alebo vylúhovaním haldy. Použitie viackrokovej extrakcie umožňuje recyklovanie použitého premývacieho činidla, prípadne je možná aplikácia chelatačného činidla o nižšej koncentrácii vo viacerých extrakčných krokoch. Vzorky zo Slovinska a Českej republiky, kontaminované olovom a zinkom, boli testované pre použitie viackrokovej extrakcie chelatačným činidlom EDTA. Výťažnosť extrakcie prvkov je kombináciou viacerých faktorov, medzi ktoré patrí stabilita kovu v pôde, koncentrácia a povaha chelatačného činidla, pH pôdy a vlastnosti pôdnej matrice. Efektívnejšie vylúhovanie olova a zinku bolo dosiahnuté viackrokovou extrakciou pri použití menších koncentrácií EDTA³⁴.

Sekvenčné extrakčné procedúry sú často aplikované pri analýze pôd z hľadiska identifikácie frakcií pôdnych častíc. Selektívne sa cieľi na kovy, ktoré sú viazané na pôdne častice v určitých geochemických fázach a následne uvoľnené. Identifikácia väzbových miest a tvorba chemických asociátov v pôde pre stopové prvky pomáha predikovať ich mobilizačnú schopnosť a ich možné uvoľnenie do životného prostredia. Časová zmena koncentrácie kovu v pôde medzi väzbovými miestami v kontaminovanej pôde po jej extrakcii môže byť určovaná variantou hydrostatickou (vystavenie pôsobeniu stojacej vody) alebo hydrodynamickou (reprezentovaná výdatnými zrážkami)³⁵.

2.1.6 Vápnik

Vápnik je prvok, ktorý sa nachádza v II.A skupine a štvrtej perióde periodického systému prvkov. Patrí medzi skupinu kovov alkalických zemín a je piatym najzastúpenejším prvkom na zemi. Vyskytuje sa vo forme šiestich stabilných izotopov: ^{40}Ca (96,94 %), ^{42}Ca (0,647 %), ^{43}Ca (0,135 %), ^{44}Ca (2,086 %), ^{46}Ca (0,004 %) a ^{48}Ca (0,187 %)³⁶.

Vápenaté kationy sú silným a univerzálnym nástrojom pre ochranu buniek. Vďaka ich dvojmocnému charakteru sú schopné silnej väzby. Silno interagujú so záporne nabitými iónmi vo vnútornej časti plazmatickej membrány po vniknutí do cytozolu. Kompenzácia záporného náboja je efekt, ktorý je zodpovedný aj za aktiváciu t-lymfocytov³⁷.

Príjem živín rastlinami je ovplyvňovaný mnohými faktormi, medzi ktoré patria faktory vnútorné (genetické faktory organizmu) a vonkajšie (dané podmienky lokality, napríklad pôda a klíma). Rastliny prijímajú živiny z pôdy, pričom mechanizmus vstupu nutrientov prostredníctvom koreňového systému je rôzny pre rôzne látky.

Vápnik vytvára ťažko rozpustné zlúčeniny s mnohými organickými látkami, obzvlášť s organickými kyselinami a fosfátmi. Tvorba nerozpustných zlúčenín ovplyvňuje aj príjem, transport a distribúciu iónov Ca^{2+} v rastlinách. Vyznačuje sa nízkou mobilitou cez xylém a floém, súbor cievnych zväzkov umožňujúcich transport vody a v nej rozpustených živín. Nie je tak dostupný pre opätovné využitie.

Vápnik je veľmi dôležitým štruktúrnym prvkom, je nevyhnutný pre spevnenie bunkovej steny. Podstatnú úlohu zohráva pri bunkovom delení, stabilizuje bunkovú membránu a zabezpečuje jej permeabilitu. Je viazaný na mnohé enzymatické proteíny a je schopný meniť ich katalytickú aktivitu.

Bol uskutočnený experiment, ktorým bol sledovaný vplyv zmeny koncentrácie dávok draselných a horečnatých iónov na obsah draslíka, horčíka a vápnika vo vzorkách fazule. Analyzované boli vzorky listov a stoniek, pričom vzorky pred analýzou boli mineralizované. Analýza vzoriek pred aj po experimente bola uskutočnená metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. Koncentrácia vápenatých iónov bola najvyššia v analyzovanej sušine vzoriek listov. Obsah analyzovaných katiónov sa významne zmenil v pozorovaných častiach rastliny, pričom koncentrácia vápnika klesla trojnásobne po uskutočnených experimentoch. Najvyšší obsah vápnika v listoch bol zaznamenaný vo fotosynteticky aktívnych listoch. Nízka mobilita vápniku xylémom spôsobuje akumuláciu vápenatých iónov vo forme nerozpustných zlúčenín vo vakuole a endoplazmatickom retikulu, čo zabraňuje jeho ďalšiemu transportu cez floém. Vyšší výskyt vápnika v listoch v porovnaní s reprodukčnými orgánmi je teda opodstatnený³⁸.

Listy citrónu sú schopné značnej akumulácie vápnika vďaka pomerne dlhej dobe života, ktorá sa pohybuje okolo dvoch rokov. Zmrazené vzorky listov boli použité na röntgenovú mikroanalýzu, ktorou je možné stanovenie prvkového zloženia buniek a ich súčastí. Merané bolo prvkové zloženie vybraných častí bunky a bolo uskutočnené aj mapovanie prvkového zloženia v tkanivách a orgánoch. Mapovanie ciest vápnika v bunkách je možné za využitia stroncia ako stopovacieho izotopu³⁹.

Extrakčná metóda využívajúca roztok Mehlich III bola využívaná od roku 1999 pre stanovenie fosforu, draslíka, horčíka a vápnika vo vzorkách pôdy. Patrí medzi univerzálne extrakčné činidlá najmä vďaka jednoduchému a univerzálnemu použitiu. Výsledky získané

za použitia tohto činidla poskytujú tiež dobrú koreláciu medzi obsahom extrahovaných živín z pôdy a odozvy rastlín. Využíva sa na multi-prvkovú analýzu, pričom extrakcia je možná pre pôdy v širokom rozmedzí hodnôt pH. Potenciálne využitie nachádza aj pri simultánnom stanovení dostupných mikronutrientov pre rastliny, obsahu síry a hodnoty biologicky dostupného fosforu z pôdy⁴⁰.

Analýza pôd je využívaná aj v prípade in situ meraní pre zistenie základných fyzikálnych a chemických parametrov pôdy, medzi ktoré patrí aj znalosť obsahu makroprvkov a mikroprvkov. Pôdne pH je faktorom, ktorý rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje asimiláciu esenciálnych živín. Vápenaté ióny sú významné z hľadiska štruktúrnej funkcie organizmov, aktivácie enzymatických systémov, ktoré regulujú rast rastlín. Pre agrárne účely sledovania obsahu vodíkových a vápenatých iónov bol vyvinutý iónovo selektívny potenciometrický sensorický systém. Vývoj senzora spočíval v spojení troch solid-state elektrochemických sensorov, troch sensorov na meranie teploty, troch sensorov na meranie vlhkosti v rôznych výškach a potrebnej elektronickej zložky na spracovanie dát. Merania získané sensorovým systémom boli porovnávané s výsledkami získanými štandardnými postupmi pre analýzu pôd. Pôdne pH bolo stanovované kombinovanou sklenenou elektródou a obsah vápnika plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou. Skúmaný senzor poskytol porovnateľné výsledky s klasickými metódami analýzy, vďaka čomu je možné jeho použitie aj pre komplexné a heterogénne matrice, medzi ktoré patria aj pôdne vzorky⁴¹.

2.1.7 Zinok

Zinok je prechodný prvok periodickej sústavy prvkov nachádzajúci sa v II.B skupine a štvrtej perióde. Prirodzene sa vyskytuje vo forme piatich stabilných izotopov s rôznym zastúpením v prírode: ⁶⁴Zn (49,17 %), ⁶⁶Zn (27,73 %), ⁶⁷Zn (4,04 %), ⁶⁸Zn (18,45 %) a ⁷⁰Zn (0,61 %). Izotopy zinku sú odolné voči zmene redoxných podmienok vďaka výskytu zinku v jedinom oxidačnom stave ako iónu Zn²⁺. Zinok je tiež druhým najzastúpenejším prvkom v živých organizmoch⁴².

Zinok patrí medzi esenciálne stopové prvky. Zinočnaté ióny sú jedným z hlavných konštrukčných zložiek veľkého množstva proteínov. Väzba zinku s proteínmi umožňuje stabilizovať konformácie domén, čo uľahčuje interakciu proteínov s ďalšími biomolekulami, napríklad DNA⁴³.

Medzi všadeprítomné kontaminanty, ktoré predstavujú riziko pre rastliny a živočíchy, patrí aj zinok. Spôsobuje znečistenie pôd a vodných prostredí. Zinok sa vyznačuje silnou

sorpciou na oxidy a hydroxidy železa a horčíka v prostredí obohatenom o kyslík, zatiaľ čo v oblastiach s nižším obsahom kyslíka sa sorbuje na sulfidy a uhličitany. Nepatrí medzi redoxne aktívne prvky, redoxne aktívne častice však môžu ovplyvňovať jeho distribúciu v životnom prostredí. Ich zmeny v oxidačnom stave tak môžu viesť k zmene jeho distribúcie v životnom prostredí, napríklad počas rozpúšťania oxidov a hydroxidov železa a horčíka, kedy dochádza k uvoľneniu zinku do vodných fáz⁴⁴.

Stanovenie obsahu kovov v rastlinných vzorkách je nevyhnutnou súčasťou environmentálneho, biologického a chemického výskumu. Kovy v rastlinách vykazujú biologickú aktivitu ako esenciálne prvky alebo ako jedovaté látky. Je teda potrebné stanovenie bezpečných koncentračných rozmedzí prvkov a vyhodnotenie ich výskytu v potravinovom reťazci⁴⁵.

Fyziológia a anatómia listov rastlín reflektuje ich dôležitosť pre rast a zdravie rastlín. Modifikácia vo funkciách alebo morfológii listov napomáha k pochopeniu odozvy rastlín na environmentálnu záťaž, medzi ktorú patrí aj kontaminácia ťažkými kovmi. Zinok vystupuje ako kofaktor mnohých enzýmov, ktoré sa zúčastňujú na dýchacích procesoch, fotosyntéze a biosyntéze rastlinných hormónov. Pri dosiahnutí vysokých koncentrácií je však tento prvok toxický pre rastliny, podobne ako kadmium alebo ortuť, ktoré nie sú prirodzenou súčasťou rastlinného metabolizmu. Koncentrácia zinku bola stanovovaná vo vzorkách listov topol'a bieleho. Vzorky boli podrobené mikrovlnnému rozkladu za pôsobenia koncentrovanej kyseliny dusičnej a analyzované metódou ICP-OES. Výsledkom podávania dávky zinku 300 mg na kilogram pôdy počas doby šiestich mesiacov bol pozorovaný negatívny efekt na fyziológiu a morfológiu listov, ktorá sa prejavila v modifikácii hrúbky listu, znížením počtu chloroplastov na bunku a tiež došlo k zmene obsahu škrobu v chloroplastoch⁴⁶.

Využitie sekvenčnej extrakcie rôznymi extrakčnými činidlami pri analýze prvkového zloženia pôd umožňuje zistenie zastúpenia určitej chemickej formy daného prvku. Vzorky boli pred analýzou vysušené do konštantnej hmotnosti, rozložené zmesou koncentrovaných kyselín dusičnej a chlorovodíkovej v pomere 1:3 pri teplote 130 °C po dobu dvoch hodín. Koncentrácia zinku bola stanovovaná plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou. Merania vzoriek pôd boli doplnené aj o analýzu vzoriek rastlín, na ktorých úpravu bola využitá odlišná zmes kyselín ako v prípade analýzy pôdnych vzoriek. Vzorky rastlín predstavovali zmes stoniek, konárov a listov, pričom korene rastlín neboli analyzované. Zinok vo forme organických látok vykazoval najvyššie zastúpenie v pôdnych výluhoch⁴⁷.

2.2 Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS)

Hmotnostná spektrometria je analytická technika založená na interakcii nabitých častíc s elektrickým alebo magnetickým poľom vo vákuu. Jej podstatou je separácia častíc, pričom oproti bežným separačným technikám, akými sú chromatografické alebo elektromigračné techniky, využíva odlišné separačné prostredie, ktorým je vákuum⁴⁸.

Prvým krokom v hmotnostnej spektrometrii je tvorba molekulárneho iónu. Použitím elektrónovej ionizácie dochádza k tvorbe radikalkatiónu podľa nasledujúcej rovnice.



V dôsledku vzniku iónu s nepárnym počtom elektrónov môže dôjsť k fragmentácii molekulárneho iónu za vzniku ďalších nabitých častíc, charakterizovaných hmotnosťou m a nábojom z . Hmotnostný spektrometer následne umožňuje separáciu vzniknutých fragmentov na základe pomeru hmotnosti a náboja, m/z . Výsledkom analýzy je hmotnostné spektrum, ktoré je znázornené ako závislosť relatívneho zastúpenia na hodnote pomeru m/z . Najintenzívnejšiemu píku v spektre je často priradená hodnota 100 %, pričom zvyšné píky v spektre sú vyjadrené percentuálnym zastúpením voči tomuto píku⁴⁹.

Hmotnostná spektrometria využívajúca indukčne viazanú plazmu ako iónový zdroj je v súčasnosti využívaná v rutinej analýze vzoriek z mnohých oblastí. Medzi odvetvia využívajúce ICP-MS na rutinnú analýzu patrí výskum v oblasti životného prostredia, súdnych analýz, potravinárstva, chemického, polovodičového a jadrového priemyslu⁴.

2.2.1 Úprava vzorky pred analýzou

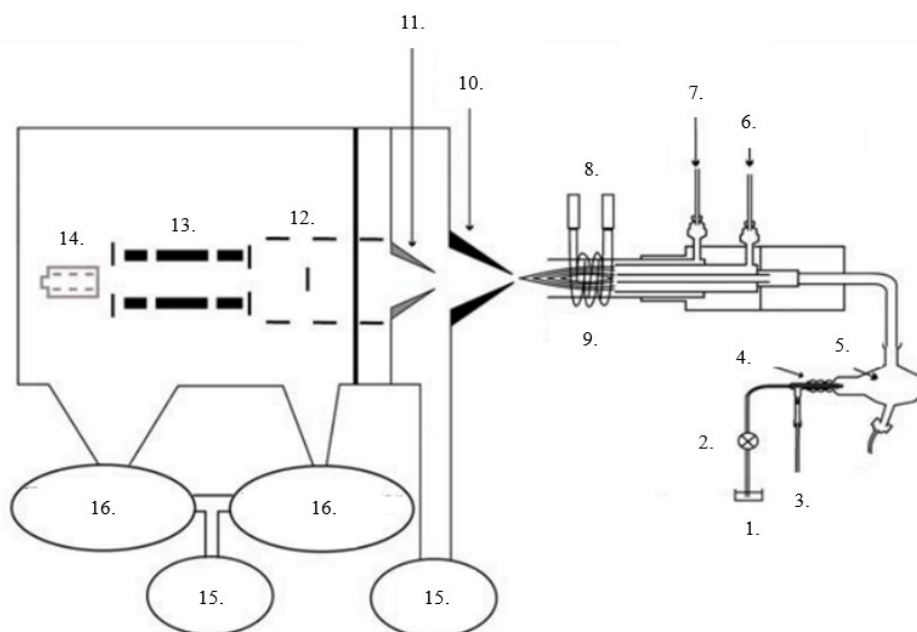
Väčšina analytických techník vyžaduje na stanovenie obsahu stopových prvkov v pevných vzorkách ich rozklad. Zvyčajne sa využíva zahrievanie kvapalných vzoriek v zmesi kyselín v otvorených alebo uzatvorených nádobách, na ktoré je aplikované mikrovlnné žiarenie. Organický materiál na báze rastlín je pomerne ľahko rozložiteľný. Rozpustenie kremičitanov, ktoré sú pomerne značne zastúpené v pôdnych vzorkách, možno docieľiť použitím kyseliny fluorovodíkovej. Následne po uskutočnení rozkladu je do výslednej zmesi pridávaná kyselina trihydrogenboritá, ktorá komplexuje nadbytok fluoridových iónov, ktoré sa nespotrebovali počas rozkladu, aby nedošlo k vyzrážaniu fluoridov. Vhodnou alternatívou k využitiu oboch činidiel môže byť využitie tetrafluoroboritej kyseliny HBF_4 , ktorá plní ekvivalentnú úlohu³.

Príprava vzoriek pred analýzou spektrometrickými metódami na stanovenie obsahu kovových prvkov je najčastejšie spojená s rozkladom vzorky suchou alebo mokrou cestou.

Alternatívou je využitie prípravy vzorky, ktorá zahŕňa použitie vysokých teplôt a tlaku za pôsobenia kyselín. Extrakcia kovov z pevnej fázy do kvapalnej za ožiarenia vzorky ultrazvukom je tiež užitočná metóda. Ide o vhodnú alternatívu mikrovlnného tlakového rozkladu, ktorá obmedzuje použitie koncentrovaných kyselín a reakcie prebiehajúce za zvýšeného tlaku. Je tiež menej časovo náročná⁴⁵.

2.2.2 Inštrumentácia ICP-MS

Inštrumentácia hmotnostného spektrometra pozostáva z troch základných častí, ktorými sú iónový zdroj, hmotnostný analyzátor a detektor. Iónový zdroj slúži na tvorbu iónov analyzovanej vzorky, tie následne prechádzajú hmotnostným analyzátorom, ktorý plní úlohu filtra a rozdeľuje ióny podľa pomeru m/z . Ióny následne dopadajú na detektor, v ktorom sa generuje elektrický prúd úmerný počtu iónov, čím dochádza k vzniku signálu detektora. Pripojeným riadiacim počítačom je signál detektora prevedený na hmotnostné spektrum⁴⁹. Schéma prístroja je uvedená na Obr. 2.1.

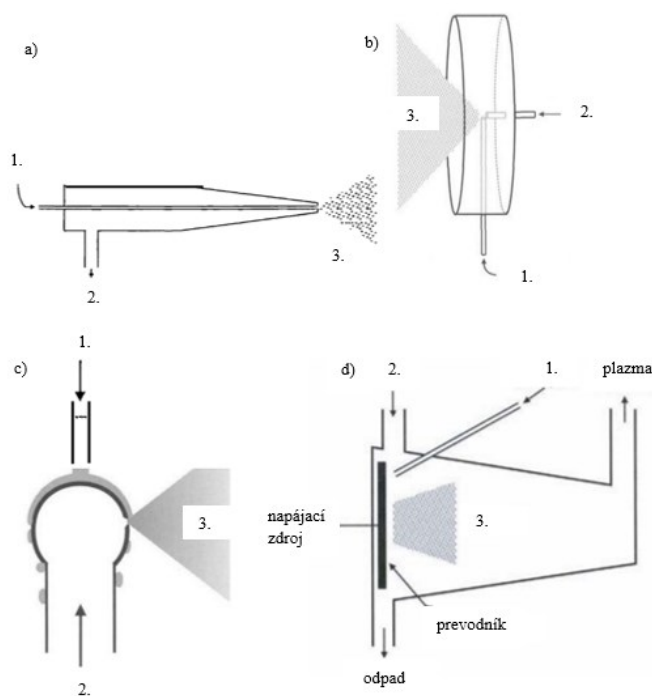


Obr. 2.1 – schéma prístroja ICP-MS (prevzaté a upravené⁵⁰)

1. Vzorka; 2. Peristaltická pumpa; 3. Nosný plyn; 4. Zmlžovač; 5. Zmlžovacia komora; 6. Stredný plazmový plyn; 7. Vonkajší (chladiaci) plazmový plyn; 8. Rádiofrekvenčná cievka; 9. Plazma; 10. Vzorkovací kužeľ; 11. Zberný kužeľ; 12. Iónová optika; 13. Kvadrupólový hmotnostný analyzátor; 14. Detektor; 15. Rotačná pumpa; 16. Turbomolekulárna pumpa

Iónový zdroj

Pre analýzu kvapalných vzoriek je potrebné využitie zmlžovača, ktorý prevádza kvapalnú vzorku na aerosól. Pozostáva z jemných kvapôčok, ktoré sú následne unášané tokom nosného plynu do plazmovej hlavice, kde dochádza k atomizácii a ionizácii. Priemer kvapôčok sa pohybuje v rozmedzí od 1 μm až do 80 μm . Využívané sú viaceré typy zmlžovačov. Pneumatické zmlžovače využívajú silu prúdiaceho plynu prechádzajúceho malým otvorom, čím dochádza k tvorbe mikrokvapôčok kvapalnej vzorky. Medzi pneumatické zmlžovače patrí koncentrický, „cross-flow“ a Babingtonov zmlžovač. Využiteľné sú aj ultrazvukové zmlžovače v prípade potreby vylepšenia citlivosti merania. Uvedené typy zmlžovačov schématicky zobrazuje Obr. 2.2.

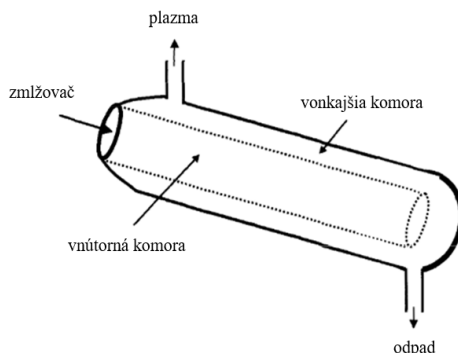


Obr. 2.2 – typy zmlžovačov: a) koncentrický, b) „cross-flow“, c) Babingtonov, d) ultrazvukový (prevzaté a upravené⁵¹)

1. Prívod vzorky; 2. Prívod argónu; 3. Aerosól

Kvapky veľkých rozmerov vyžadujú na prevedenie do plynnej fázy a následnú atomizáciu väčšie množstvo dodanej energie. Čím je veľkosť kvapôčok aerosólu uniformnejšia a menšia, tým sú dosiahnuté presnejšie výsledky analýzy vďaka absencii lokálnej nestability plazmy. Zmlžovacia komora umožňuje rozdelenie kvapôčok pred transportom aerosólu do plazmy. Väčšie kvapky s väčšou hybnosťou sa zrazia so stenou

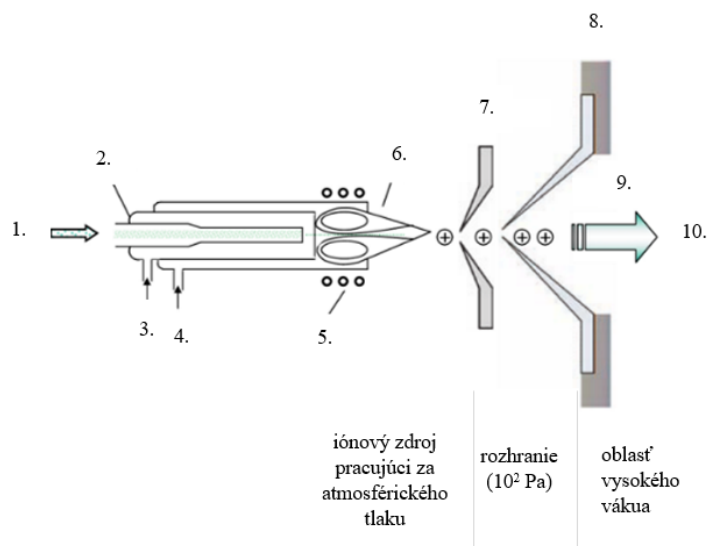
zmlžovacej komory, čím dochádza k ich zániku. Komorou sú tak transportované len menšie kvapôčky aerosólu. Najčastejšie využívané typy zmlžovacích komôr sú typu Scott (schéma uvedená na *Obr. 2.3*), prípadne cyklonická komora⁵¹.



Obr. 2.3 – schéma zmlžovacej komory typu Scott (prevzaté a upravené⁵¹)

Plazmový zdroj

Plazmová hlavica je zavedená do vzorkovacieho rozhrania, ktorým sa dostávajú vzniknuté ióny z oblasti atmosférického tlaku do vákuovej oblasti. Schéma zavedenia plazmovej hlavice je uvedená na *Obr. 2.4*.



Obr. 2.4 – zavedenie indukčne viazanej plazmy (prevzaté a upravené⁵³)

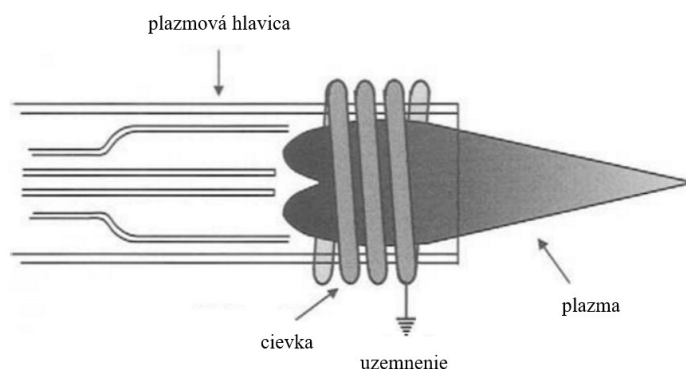
1. Vzorka vo forme aerosólu v prúde nosného plynu; 2. Injektor; 3. Stredný plazmový plyn; 4. Vonkajší (chladiaci) plazmový plyn; 5. Indukčná cievka; 6. Indukčne viazaná plazma; 7. Vzorkovací kužeľ; 8. Zberný kužeľ; 9. Zväzok iónov; 10. Hmotnostný analyzátor

Rozhranie je zvyčajne tvorené dvomi kuželmi z niklu a platiny. Prvý kužel slúži ako vzorkovací, pričom dosahuje priemer 0,8 – 1,2 mm. Druhý, zberný kužel, má priemer v rozmedzí 0,4 – 0,8 mm. Niektoré prístroje sú vybavené aj tretím kuželom, ktorý umožňuje postupné znižovanie tlaku, čím je zredukovaná možnosť disperzie vyextrahovaného iónového zväzku.

Aby nedošlo k vzniku sekundárneho výboja medzi indukčne viazanou plazmou a vzorkovacím rozhraním v dôsledku kapacitnej väzby medzi indukčne viazanou plazmou a rádiovlnovou cievkou, cievka musí byť dostatočne uzemnená. Sekundárny výboj by mohol viesť k rozptýleniu kinetickej energie vzniknutých iónov. Zvýšila by sa tak pravdepodobnosť tvorby dvojnásobne nabitých iónov, čo znižuje životnosť kuželov⁵².

Plazma je navonok elektricky neutrálny plyn, ktorý pozostáva z voľných elektrónov a pozitívne nabitých iónov. Vďaka dostatočne vysokej energii plazmy je možná atomizácia, ionizácia a excitácia mnohých chemických prvkov. Okrem indukčne viazanej plazmy nachádzajú využitie aj formy DCP (jednosmerne viazaná plazma) alebo MIP (mikrovlnne indukovaná plazma), pričom ICP (indukčne viazaná plazma) je najvhodnejšia svojimi vlastnosťami pre spojenie s hmotnostnou spektrometriou. Najčastejšie využívaný plazmový plyn je argón. Výhodou je minimálna chemická reaktivita s väčšinou analytov.

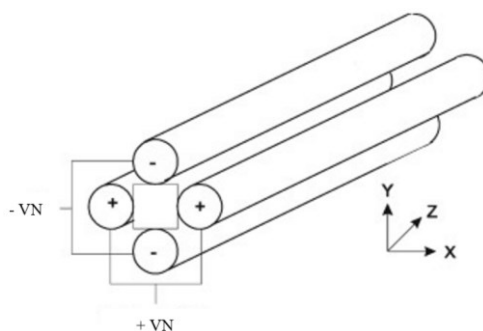
Vznik indukčne viazanej plazmy je podmienený elektromagnetickým poľom, ktoré vzniká aplikovaním rádiovlnového výkonu (typicky 700 – 1500 W) na rádiovlnovú cievku. Cievka má zvyčajne dva až tri závitov a je omotaná okolo plazmovej hlavice. Pole striedavého prúdu osciluje vo frekvencii rádiovlnového generátora. Plazma je následne zapálená ionizačným pulzom z Teslovho induktora. Urýchlením prídavných elektrónov elektromagnetickým poľom dôjde ku kolíziám elektrónov s neutrálnymi atómami argónu, čím sa vytvorí ionizované médium plazmy. Zrážkami dochádza k tvorbe ďalších elektrónov, čím sa vytvára kaskádovitý efekt, ktorý udržiava plazmu⁵¹. Experimentálne usporiadanie plazmového zdroja znázorňuje *Obr. 2.5*.



Obr. 2.5 – indukčne viazaná plazma (prevzaté a upravené⁵¹)

Hmotnostný analyzátor

Ióny, ktoré prejdú obomi kužeľmi, sú následne smerované do hmotnostného analyzátoru za využitia optických prvkov (šošovky, zrkadlá)⁵². Kvadrupólový hmotnostný analyzátor pozostáva so štyroch vodivých tyčí, ktoré sú usporiadané do štvorca. Analyzátor je umiestnený medzi iónový zdroj a detektor. Protiľahlé elektródy sú medzi sebou prepojené, pričom na oba páry tyčí je vložený elektrostatický rádiofrekvenčný potenciál. Potenciál je aplikovaný tak, že pozitívny potenciál má smer osi x a negatívny potenciál smer osi y ako je patrné z Obr. 2.6.



Obr. 2.6 – schéma kvadrupólového hmotnostného analyzátoru (prevzaté a upravené⁵⁴)

Spôsob zapojenia umožňuje tvorbu ekvivalentných, avšak opačných kvadrupólových distribúcií potenciálov v oboch smeroch. Splnenie určitých predpokladov dovoľuje iónom z iónového zdroja prejsť hmotnostným analyzátorom až do detektora. Predpoklady zahŕňajú správnu hodnotu pomeru m/z , frekvenciu a amplitúdu aplikovaného rádiofrekvenčného potenciálu medzi elektródami. Ión s vhodnou hodnotou pomeru m/z prejde analyzátorom k detektoru v prípade aplikovania vhodnej frekvencie a amplitúdy potenciálu, pretože za týchto podmienok má stabilnú trajektóriu. Ióny, ktoré disponujú nevyhovujúcou hodnotou pomeru m/z pri danom potenciále, sa dostanú na nestabilnú trajektóriu, ktorá vedie k strate iónov, najčastejšie interakciou s povrchom elektródy⁵⁴.

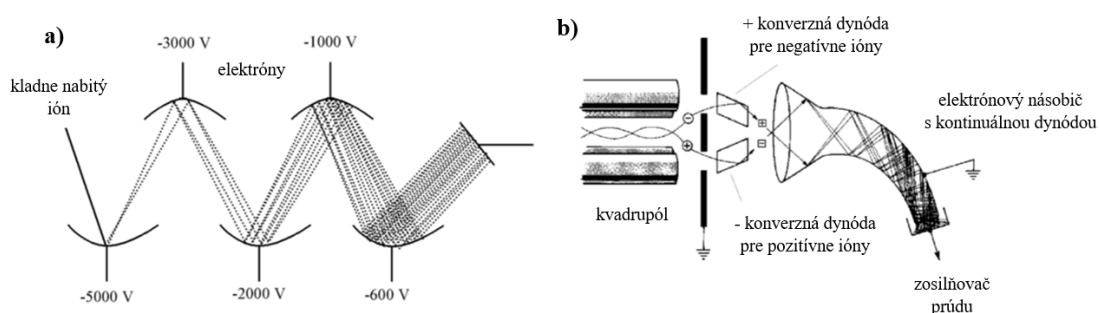
Detektor

Ióny, ktoré prejdú hmotnostným analyzátorom, sa dostanú do detektora, ktorý následne generuje elektrický prúd, ktorý je úmerný ich zastúpeniu. Sú dostupné viaceré typy detektorov, pričom detekcia iónov je založená na ich náboji, hmotnosti, prípadne rýchlosti.

Prvé typy spektrometrov využívali ako detektor fotografickú dosku. Iónom o rovnakom pomere m/z odpovedala rovnaká pozícia na doske, pričom na základe pozície značiek bolo možné identifikovať ióny po kalibrácii. Na základe intenzity zatmavenia

daného miesta bolo možné približné určenie ich relatívneho zastúpenia.

Súčasným najpoužívanejším typom detektora v hmotnostnej spektrometrii je elektrónový násobič. Ióny vychádzajúce z hmotnostného analyzátora sú urýchlené na vysokú rýchlosť konverznou dynódou, na ktorú je aplikovaná vysoká hodnota potenciálu (až do 30 kV). Náraz katiónu do dynódy spôsobí emisiu sekundárnych častíc, ktorými sú záporne nabitý ióny a elektróny, ktoré sú konvertované na elektróny na prvej dynóde. Následne sú zosilnené kaskádovým efektom elektrónovým násobičom, čím dôjde k produkcii prúdu. Násobiče môžu pracovať s diskretnými alebo kontinuálnymi dynódami⁴⁹. Usporiadanie dynód oboch typov detektora je uvedené na *Obr. 2.7*.



Obr. 2.7 – elektrónový násobič: a) s diskretnými dynódami, b) s kontinuálnou dynódou (prevzaté a upravené⁴⁹)

2.2.3 Interferencie v ICP-MS

Analýza biologických a environmentálnych vzoriek technikou ICP-MS je sprevádzaná prítomnosťou spektrálnych a nespektrálnych interferencií, ktoré nepriaznivo vplyvajú na analytický výstup merania⁵⁵.

Spektrálne interferencie

Spektrálne interferencie sú spôsobené atómovými alebo polyatomickými iónmi, ktoré majú zhodnú nominálnu hmotnosť s analytom. Izobarické interferencie sú spôsobené prekryvom signálov izotopov odlišných prvkov, pričom ich predikcia je pomerne jednoduchá a ich výskyt je možné obmedziť využitím alternatívnych izotopov stanovovaného prvku. Zavedením vzorky do plazmy dochádza okrem tvorby molekulárneho iónu M^+ aj k produkcii dvojnásobne nabitého iónu M^{2+} v prípade prvkov s nízkou hodnotou druhej ionizačnej energie. Prvky, ktoré vytvárajú stabilné oxidy MO sú tiež sprevádzané tvorbou oxidových a hydroxidových iónov MO^+ a MOH^+ . Okrem analyzovaného iónu môžu byť zdrojom polyatomických častíc aj ďalšie atómy ako súčasť plazmového plynu (Ar),

matrice (O, H a často aj C, N, P, S a Cl) a okolitého vzduchu (N, O a C).

Analýza vzoriek biologického materiálu je často spojená využitím koncentrovaných kyselín na rozklad (kyselina chlorovodíková, chloristá, sírová). Ide tiež o vzorky, ktoré sa často vyznačujú veľkou matričnou variabilitou. Pre analyzované biologické vzorky je pozorovaná častá prítomnosť prvkov, medzi ktoré patria vápnik, chlór, fosfor, draslík, uhlík, sodík a síra⁵⁶. Prehľad interferujúcich častíc pre stanovenie vybraných stopových prvkov je uvedený v *Tab. 2.1*.

Tab. 2.1 – spektrálne interferencie prvkov bežne sa vyskytujúcich v biologických matriciach vzoriek (prevzaté⁵⁶)

Izotop analytu (zastúpenie)	Interferujúce častice
⁵⁸ Ni (68,3 %)	⁴² Ca ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁸ O
⁶⁰ Ni (26,1 %)	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ⁴³ Ca ¹⁶ OH
⁶³ Cu (69,2 %)	³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ O,
⁶⁵ Cu (30,8 %)	³¹ P ¹⁶ O ¹⁸ O, ³² S ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁴ Zn (48,6 %)	⁴⁸ Ca ¹⁶ O, ³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³¹ P ¹⁶ O ¹⁷ O, ³² S ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁶ Zn (27,9 %)	³⁴ S ¹⁶ O ¹⁶ O, ³³ S ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O
⁶⁷ Zn (4,1 %)	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹⁶ O, ³⁴ S ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³² S ¹⁶ O ¹⁸ OH
⁶⁸ Zn (18,8 %)	³⁶ S ¹⁶ O ¹⁶ O, ³⁴ S ¹⁶ O ¹⁸ O
⁷⁵ As (100 %)	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl

Izobarické interferencie v prípade stanovenia vápnika pozorujeme pre izotopy ⁴⁶Ca (0,004 %) a ⁴⁸Ca (0,19 %), ktoré interferujú s izotopmi titánu ⁴⁶Ti (8,0 %) a ⁴⁸Ti (73,8 %). Vznik častíc CaO⁺ a CaOH⁺ patrí medzi dominantný mechanizmus vzniku polyatomických iónov. Vápnik má šesť stabilných izotopov v rozmedzí atómových hmotností 40 až 48, pričom korešpondujúce spektrálne interferencie s polyatomickými iónmi sa objavujú v oblasti *m/z* 56 až 65. Interferencia s iónmi oxidov a hydroxidov vápnika nastáva v prípade stanovenia niklu (pre izotopy ⁵⁸Ni a ⁶⁰Ni) a v menšom rozsahu aj pre stanovenie zinku (izotop ⁷⁴Zn).

Podobne ako v prípade vápnika, aj v prípade chlóru dochádza k produkcii významných polyatomických interferujúcich iónov oxidu a hydroxidu chlóru ClO⁺ a ClOH⁺. Chlór je zastúpený v podobe dvoch izotopov o hmotnostiach 35 a 37, pričom interferencie polyatomických iónov sa objavujú pri hodnotách *m/z* od 51 do 54. Nezanedbateľný je aj

vznik interferujúceho polyatomického iónu $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$. Obmedzuje totiž stanovenie arzénu, ktorý je monoizotopický, jeho jediným stabilným izotopom je ^{75}As (100 %) ⁵⁶.

Zníženie prekrývania spektrálnych čiar analytov interferentmi možno dosiahnuť viacerými postupmi, ktoré zahŕňajú chemické pôsobenie (výmena interferujúcich prvkov matrice vyskytujúcich sa vo forme aniónov, modifikácia matrice) a matematickú korekciu ⁵⁵.

Nespektrálne interferencie

Pôvod nespektrálnych interferencií je prisudzovaný signálu patriacemu matrici vzorky. Ide prevažne o vychýlenie, prekrývanie alebo zvýšenie signálu analytu. Efekt môže byť reverzibilný alebo ireverzibilný. Oba efekty nespektrálnych interferencií možno znížiť aplikovaním prietokovej injekčnej analýzy (FIA).

Chyby spôsobené reverzibilnými efektmi môžu byť upravené za využitia vhodných kalibračných metód. Najjednoduchším spôsobom je pridávanie vhodne zvoleného prvku ako interného štandardu do analyzovaných a štandardných roztokov. Prvok s podobnými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami analytu spolu s atómovou hmotnosťou môže však vykazovať iné správanie v odlišných matriciach. Metóda prídavku štandardu je tiež využiteľná, pričom vhodná je jej kombinácia s aplikovaním interného štandardu. Ako kalibračnú metódu je tiež možné využiť izotopické zried'ovanie.

Obmedzením množstva matrice pri zavádzaní vzorky a extrakciou možno dosiahnuť zníženie ireverzibilných efektov ⁵⁵. Bežné typy pôd sa vyznačujú podobnou matricou, ktorej hlavnou zložkou je oxid kremičitý (typicky 40 až 70 hmotnostných %). Ďalšími zložkami sú oxidy hliníka (5 až 20 %), železa a vápnika (2 až 10 %), horčíka, sodíka a draslíka (0,5 až 5 %) ⁵⁷. Aplikovanie extrakcie pôd lúčavkou kráľovskou je vhodné doplniť o stanovenie extrahovateľného množstva prvkov. Vzorky pred analýzou je tiež potrebné vhodným spôsobom nariediť v dôsledku použitia zmesi koncentrovaných kyselín. Pri vyhodnocovaní obsahu medi a mangánu v pôde boli zistené vysoké obsahy daných prvkov v dôsledku prítomnosti spektrálnych interferencií s iónmi kremíka ($^{28}\text{Si}^{27}\text{Al}^+$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$ a $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}$) pre izotopy ^{55}Mn , ^{63}Cu a ^{65}Cu . Prídavkom kyseliny fluorovodíkovej došlo k eliminácii kremíka, čím boli dosiahnuté presnejšie hodnoty ⁵⁵.

2.2.4 Porovnanie ICP-MS s ďalšími spektrometrickými technikami

Analýza prvkového zloženia rozložených vzoriek je konvenčne uskutočňovaná spektrometrickými metódami. Medzi využívané metódy patrí atómová absorpčná spektrometria s plameňovým (FAAS) alebo grafitovým (GFAAS) atomizátorom a indukčne

viazaná plazma v spojení s optickou emisiou (ICP-OES) alebo hmotnostnou spektrometriou (ICP-MS). Využitelné analytické techniky by mali byť odolné voči rozpusteným pevným látkam vo vzorkách a mali by vykazovať vysokú citlivosť pre detekciu a kvantifikáciu analytov, ktoré môžu byť prítomné aj v nízkych koncentráciách⁵⁷.

Základné charakteristiky využitelných spektrometrických metód sú uvedené v *Tab. 2.2*. Je patrné, že metóda ICP-MS sa vyznačuje pomerne širokým rozmedzím správnosti výsledkov v porovnaní s FAAS a ICP-OES, presnosť však možno zlepšiť využitím interných štandardov. Metóda je vhodná najmä pre využitie v oblasti stopovej až ultrastopovej analýzy.

Tab. 2.2 – základné charakteristiky konvenčne využívaných metód pre stanovenie obsahu prvkov v biologických vzorkách (prevzaté⁵⁰)

Charakteristika	FAAS	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS
LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	1,00	0,01	0,01	0,001
LDR	10^3	10^2	$10^4 - 10^8$	10^5
Presnosť výsledkov (%)	0,1 – 1	1 – 5	0,3 – 1	1 – 3
Počet prvkov*	> 68	> 50	> 75	> 75
Spotreba vzorky	veľmi vysoká	veľmi nízka	nízka	nízka
Horľavý plyn	áno	nie	nie	nie
Prevádzkové náklady	nízke	stredné	vysoké	vysoké
Investičné náklady	nízke	stredné/vysoké	vysoké	veľmi vysoké

*počet prvkov periodického systému prvkov, ktoré možno danou metódou stanoviť

Podľa počtu vzoriek a analyzovaných prvkov možno zvoliť vhodnú spektrometrickú metódu. Pri stanovení jedného až troch prvkov, ktorých koncentrácia sa pohybuje v oblasti ppb, pre menší počet vzoriek, je vhodné zvolenie metódy GF-AAS. Pri počte prvkov a vzoriek od piatich do dvadsiaticich, pričom koncentrácie prvkov sa pohybujú v rozsahu desiatín ppb, je využitelná metóda ICP-OES. Vyšší počet vzoriek pre analýzu šiestich a viacerých prvkov, zastúpených v koncentráciách okolo ppb je vhodné analyzovať metódou ICP-MS. Metóda AAS je využitelná pre stanovenie jedného až štyroch prvkov v koncentráciách od ppm⁵⁰.

2.3 Stanovenie obsahu kovov v listoch a pôde

Kovy sú z chemického hľadiska definované ako prvky, ktoré vedú elektrický prúd, majú kovový lesk, sú kujné a ťažné. Vyznačujú sa tiež schopnosťou odovzdávať elektróny za tvorby katiónov.

Kovy alkalických zemín vytvárajú stabilnejšie komplexy oproti alkalickým kovom a vystupujú ako aktivátory enzýmov a promotéry. Prvky, ktoré sa nachádzajú v d-bloku periodického systému prvkov, sa vyskytujú vo viacerých oxidačných stavoch a vytvárajú väčšie množstvo komplexných zlúčenín.

Termínu ťažký kov je prisudzovaných viacero významov vo vedeckých článkoch. Často ide o popis skupiny kovov alebo polokovov, ktorých názov je spojený s kontamináciou a potenciálnou toxicitou. Avšak, toto pomenovanie nie je založené na chemických alebo toxikologických dátach. Súčasné definície pojmu ťažký kov sú založené na nasledujúcich vlastnostiach: hustota, relatívna atómová hmotnosť, atómové číslo, iné chemické vlastnosti a toxicita⁵⁸.

Kontaminácia životného prostredia je vo veľkej miere zvýšená najmä v dôsledku antropogénnej činnosti. Priemyselné odvetvie výrazne prispieva k znečisteniu životného prostredia. Ide predovšetkým o spracovanie kovov v rafinériách, spaľovanie uhlia v elektrárňach, spaľovanie fosílnych palív, produkciu plastov a mnohé ďalšie. Ku kontaminácii životného prostredia prispieva tiež korózia kovov, erózia pôdy, lúhovanie kovov do pôdy a vyparovanie kovov z vodných zdrojov do podzemných a povrchových vôd.

Ťažké kovy sa vyskytujú v environmentálnych matriciach prirodzene v stopových koncentráciách, vďaka čomu ich možno označiť za stopové prvky. Predstavujú dôležitú zložku mnohých kľúčových enzýmov a zúčastňujú sa mnohých životne dôležitých oxidačno-redukčných reakcií. Pokiaľ sa však tieto kovy, ktoré sú nevyhnutné pre biologické funkcie, vyskytujú vo zvýšených koncentráciách, môžu spôsobovať poškodenie buniek a tkanív, ktorých výsledkom môžu byť nepriaznivé účinky na ľudské zdravie⁵⁹.

Rastúca industrializácia vo svete mala za následok zvýšenú extrakciu a distribúciu minerálnych látok z ich prirodzených zdrojov. Zaťaženie pôdy a vody v životnom prostredí ťažkými kovmi v oblasti pozostatkov banskej činnosti ovplyvňuje súčasné vlastnosti pôdy. Znečistené pôdy nie sú následne vhodné pre poľnohospodársku produkciu. Je teda potrebná znalosť úrovne znečistenia pôdy ťažkými kovmi (založené aj na geoakumulačnom indexe) a vplyvu pôdneho znečistenia na chemické a biologické vlastnosti pôdy. Stanovenie prvkov je možné po vhodnej úprave vzoriek za využitia atómovej absorpčnej spektrometrie⁶⁰.

Spolu s nárastom kontaminácie životného prostredia kovmi dochádza k rozvoju monitorovania obsahu kovov. Jednou z možností je využitie organizmov, ktoré fungujú ako bioindikátory znečistenia prostredia, v ktorom žijú. Využitím sýkoriek veľkých (*Parus major*) možno monitorovať lokálne znečistenie životného prostredia. Analýza vzoriek peria a listov (vzorkovaných v oblasti, ktorá sa nachádza blízko metalurgickej továrne) priniesla výsledok, ktorý potvrdzuje koreláciu medzi obsahom kovov vo vzorkách pier sýkorky a kontamináciou prostredia, v ktorom sa vyskytuje¹.

2.3.1 Stanovenie obsahu prvkov v listoch – súčasný výskum

Literatúra popisujúca príjem kovov rastlinami prostredníctvom listov nie je v súčasnosti popísaná v dostatočnej miere. Pozemské rastliny majú vďaka evolúcii po vodných živočíchoch schopnosť prijímať živiny prostredníctvom listov, pričom kontaminanty pravdepodobne sprevádza podobný mechanizmus. Potrebné je prekonanie viacerých fyzikálnych bariér pred samotným vstupom do cytozólu epidermálnych buniek. Preniknutie do bunky závisí na mnohých faktoroch, medzi ktoré patrí počasie, druh rastliny, fyziologický stav a špeciácia prvku. Prechod pokožkou listu je možný lipofilne alebo hydrofilne. Lipofilná cesta vyžaduje prítomnosť nepolárnych neutrálnych molekúl, ktoré môžu prenikať difúziou do voskovitých polymérov. Ióny a látky rozpustné vo vode uprednostňujú hydrofilný spôsob prechodu pokožkou listu pórmí, pričom rozpustnosť látok vo vodnom roztoku závisí najmä na vlhkosti, hygroskopických vlastnostiach a rozpustnosti častíc. Póry sa nachádzajú nad antiklinálnymi stenami a okrajoch kutikuly v prieduchoch ochranných buniek listov. Pokiaľ sa kontaminant dostane až do kutikuly, môže zostať v apoplazme alebo je transportovaný ďalej do bunky. Hydrofilné látky sa môžu dostať do bunky aj solid-state cestou. Prieduchy listov umožňujú príjem suspendovaných nanočastíc a ich difúziu až do apoplazmy³².

Korelácia medzi emisiami polutantov a úrovňami znečistenia životného prostredia je odlišná v závislosti na skúmanej lokalite. Mestské pôdy sú znečistené najmä v dôsledku znečistenia ovzdušia, pričom pôdne kontaminanty sú následne bioakumulované rastlinami. Boli analyzované vzorky pôd v oblasti mesta Seville pre zistenie kontaminácie mestských lokalít. Výsledky analýz boli následne porovnávané s obsahom vybraných prvkov vo vzorkách listov rastlín, ktoré rastú v danej lokalite. Následne boli určené vzťahy medzi obsahom kovov v pôdach, atmosfére a listoch rastlín. Analyzovaný bol obsah viacerých kovových prvkov, medzi ktoré patrili aj kadmium, meď, nikel a olovo. Vzorky listov boli rozložené mikrovlnným tlakovým rozkladom za využitia zmesi koncentrovanej kyseliny

dusičnej a kyseliny chlorovodíkovej v pomere 1:3 a analyzované metódou ICP-OES⁶¹.

Rastliny môžu byť efektívne využívané pre biomonitoring znečistenia životného prostredia. Prvková analýza rastlín je využívaná ako jednoduchý a efektívny spôsob na uskutočňovanie výskumu v oblasti ekológie. Použitie vegetácie ako pasívnej formy vzorkovania sa vyznačuje výhodou v priestorovom a časovom rozlíšení vďaka výbornej dostupnosti a nízkymi nákladmi na vzorkovanie. Efektívny biomonitoring nízkych koncentrácií znečisťujúcich prvkov je možný za využitia stromov. Vyznačujú sa dlhou dobou života, čo možno považovať za veľkú výhodu, vďaka čomu je možné sledovanie znečistenia životného prostredia aj po dobu niekoľko desiatok rokov. Okrem listov stromov sa vo veľkej miere využíva aj analýza kôry stromov, ktorá je schopná väčšej akumulácie prvkov ako listy. Boli analyzované vzorky platanu východného a borovice čiernej z rôznych oblastí Európy na obsah kontaminujúcich prvkov metódou AAS a elektrónovým mikroskopom⁶².

2.3.2 Stanovenie obsahu prvkov v pôde – súčasný výskum

Téma multiprvkovej analýzy je významnou súčasťou výskumu už niekoľko rokov. Spolu s ňou je spojené aj využitie metód atómovej emisie a hmotnostnej spektrometrie, ktoré sú vhodné z hľadiska selektivity a možnosti stanovenia veľmi nízkych koncentrácií prvkov⁶³.

Stanovený obsah prvkov vo vzorkách rastlín koreluje s mobilným podielom prvkov v pôde. Ide o podiel prvkov, ktorý je pre rastliny biologicky dostupný. Zistením tzv. pseudototálneho obsahu prvkov je možné získať informáciu o využití živín počas dlhšieho časového obdobia. Hodnota následne reprezentuje indikátor celkového zaťaženia danej lokality. Pre stanovenie rôznych foriem prvkov sa využívajú rôzne extrakčné činidlá, ktoré sa líšia silou extrakcie a spôsobom pôsobenia⁶⁴.

Zistenie celkových koncentrácií prvkov je možné využitím metódy, ktorá je popísaná normou ISO 14869-1. Ide o extrakčnú metódu, ktorá využíva pôsobenie kyseliny dusičnej, chloristej a fluorovodíkovej. Stanovenie pseudototálneho obsahu prvkov je ďalej vhodné určiť extrakčnou metódou využívajúcou lúčavku kráľovskú ako extrakčné činidlo. Zistené koncentrácie celkového a pseudototálneho obsahu vybraných kovov boli v štúdiu následne použité na návrh preventívnych a indikačných hodnôt koncentrácií prvkov pre českú legislatívu⁶⁵.

Porovnaním extrakčných metód založených na extrakcii zmesou kyseliny dusičnej a peroxidu vodíka (norma ISO/CD 20279) s metódou využívajúcou lúčavku kráľovskú

(norma ISO 11466) sa zaoberal kolektív J. Pavlíčkovej. Získané extrakty poľnohospodárskych pôd boli analyzované na obsah prvkov metódami využívajúcimi indukčne viazanú plazmu, ktorá bola kombinovaná s optickou emisiou a hmotnostnou detekciou. Použitím extrakcie podľa normy ISO/CD 20279 s hmotnostnou detekciou možno dosiahnuť zníženie izobarických interferencií v priebehu merania, zatiaľ čo počas analýzy extraktov lúčavky kráľovskej dochádza k podstatne menšiemu opotrebovaniu niektorých častí prístroja. Obe extrakčné metódy sú zrovnateľné z hľadiska dosiahnutých výsledkov⁶³.

Koncentrácie kontaminujúcich prvkov boli stanovované v pôdnych vzorkách z oblastí Ostravy. Ide o významné priemyselné mesto Českej republiky, pre ktoré je typická produkcia čierneho uhlia a metalurgický priemysel. Postup analýzy zahŕňal stanovenie suchej časti gravimetricky metódou podľa normy ISO 11465 a meranie pH (podľa ISO 10390). Následne bola k vysušeným vzorkám pridaná kyselina dusičná a zmes bola ponechaná na pretrepanie po dobu 16 hodín. Vzorky boli filtrované a analyzované metódami FAAS, GFAAS a obsah ortute bol stanovovaný prístrojom AMA 254. Kontrola kvality bola uskutočnená použitím certifikovaného referenčného materiálu⁶⁶.

Metóda extrakcie lúčavkou kráľovskou ISO 11466.3 bola porovnávaná aj s extrakčnou metódou podľa normy EPA 3050B, ktorá využíva zmes kyseliny dusičnej, peroxidu vodíka a kyseliny chlorovodíkovej. Extrakčné metódy boli porovnávané z hľadiska stanovenia obsahu medi, niklu a olova v morských sedimentoch. Použitie oboch metód je vhodné v spojení s FAAS. Extrahované množstvo medi obomi metódami bolo porovnateľné, zatiaľ čo metódou EPA bolo extrahované väčšie množstvo niklu a väčšie množstvo olova metódou ISO⁶⁷.

Rozklad vzoriek je najčastejšie uskutočňovaný tavením alebo na mokrej ceste za využitia zahrievania zmesi kyselín. Vzhľadom na povahu matrice environmentálnych vzoriek je v prípade úplného rozkladu vzoriek nevyhnutné použitie kyseliny fluorovodíkovej, aby došlo k úplnému uvoľneniu stopových prvkov, ktoré sa nachádzajú v hlinitokremičitanoch. Pre účely rutínnej analýzy nie je však jej použitie odporúčané. Lúhovanie vzoriek zmesou kyselín je uprednostňovanou metódou pred úplným rozkladom vzoriek, pričom použitie kyselín je vhodnejšie aj z hľadiska analýzy väčšieho počtu vzoriek. Boli porovnávané rozkladné metódy prírodných vzoriek, ktoré zahŕňali mikrovlnný tlakový rozklad, lúhovanie vzoriek v kyseline dusičnej a extrakciu lúčavkou kráľovskou⁶⁸.

Distribúcia kadmia a zinku v pôdnych vzorkách z oblastí, v ktorých prebiehali ťažbové práce, bola analyzovaná spolu s vyhodnotením efektu koncentrácií a jednotlivých foriem prvkov v pôde na ich príjem trávou a burinami. Bola vykonaná sekvenčná extrakcia

vzoriek pôdy na stanovenie prvkov v rôznych pôdnych frakciách. Extrakciou bolo vytvorených niekoľko skupín: forma rozpustná vo vode, výmenná frakcia (za využitia chloridu horečnatého), forma viazaná na oxidy železa a mangánu (stanovenie hydroxylamónium chloridom), organická hmota (oxidovateľná frakcia) a ostatné (stanovenie zmesou kyseliny dusičnej, kyseliny chloristej a kyseliny chlorovodíkovej)⁴⁷.

Metódy extrakcie je potrebné vhodne zvoliť na základe požadovanej informácie, ktorá upresňuje formy prvkov, ktoré majú byť stanovené. Analýza prístupných živín a prvkov je vhodná extrakciou činidlom Mehlich III, pričom prístupné živiny je možné stanoviť tiež extrakciou 0,1 M roztokom chloridu bárnateho. Extrakcia 2 M roztokom kyseliny dusičnej je využívaná najmä pre hodnotenie poľnohospodárskych pôd. Stanovenie vybraných živín v týchto výluhoch je tiež súčasťou metód, ktoré slúžia na chemické, fyzikálne a mikrobiologické rozbery poľnohospodárskych pôd a lesných pozemkov⁶⁴.

Extrakčná metóda založená na extrakcii vzoriek lúčavkou kráľovskou, ktorá je popísaná normou ISO 11466, je v súčasnosti často využívanou metódou pre stanovenie obsahu prvkov v pôdach⁶³. Využíva pôsobenie zmesi kyseliny chlorovodíkovej a dusičnej, pričom slúži na stanovenie pseudototálneho obsahu prvkov v pôdnych vzorkách⁶⁴.

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Používané prístroje

- Analytické váhy Sartorius RC 210D (Sartorius AG, Nemecko)
- Sušiareň Memmert UNB 400 (Mettler Toledo, Nemecko)
- Dávkovač kvapalín (Dispensette® S Organic), Analógový-nastaviteľný objem, objem: 1,0 – 10 ml (VWR International, Česká republika)
- Mechanické piestové pipety Finnpiptette (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)
- Zahrievacia doska CB 300 (Fisher Scientific, spol. s r.o., Česká republika)
- Mikrovlnné rozkladné zariadenie Speedwave Xpert (Berghof, Nemecko), vybavené rozkladnými teflónovými patrónami DAP-60
- Centrifugačné skúmavky (Ultra High Performance), Kónické dno, samostatne stojace, PP, SuperClear, so stupnicou, Objem: 50 ml (VWR International, Česká republika)
- Centrifugačné skúmavky (Ultra High Performance), Kónické dno, PP, SuprClear, so stupnicou, Objem: 15 ml, PP (VWR International, Česká republika)
- Hmotnostný spektrometer s indukčne viazanou plazmou 7900 ICP-MS (Agilent, USA) vybavený autosamplerom SPS 4

3.2 Používané chemikálie

- kyselina dusičná HNO_3 67-69%, analpure (ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika) použitá na mikrovlnný rozklad a prípravu roztokov pre vzorky listov a pôdy
- kyselina dusičná $\text{HNO}_3 \geq 65\%$, Semiconductor grade (HONEYWELL, Germany) použitá na prípravu roztoku interného štandardu
- kyselina fluorovodíková HF 48%, (AnalaR NORMAPUR, VWR Chemicals, Česká republika) použitá na rozklad vzoriek certifikovaných referenčných materiálov pôd
- kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3 , p. a. (Lach-Ner, s.r.o, Česká republika) použitá na rozklad vzoriek certifikovaných referenčných materiálov pôd
- kyselina chlorovodíková HCl 34-37%, analpure (ANALYTIKA, spol. s r. o., Česká republika) použitá na prípravu pôdnych extraktov a na rozklad vzoriek certifikovaných referenčných materiálov pôd

- deionizovaná voda (0,055 μs) pripravená zariadením Milli-QPLUS (Millipore, USA) použitá na prípravu roztokov
- interný štandard INTMIX01-250 (Bi, In, Sc, Tb, Y) o koncentrácii analytov 10 mg/l, matrica 5% HNO_3 (v/v) (ANALYTIKA, spol. s r. o., Česká republika)
- ladiaci roztok pre ICP-MS o koncentrácii 1 $\mu\text{g/l}$ Ce, Co, Li, Mg, Tl, Y v 2wt% HNO_3 (Agilent, USA)
- viacprvkový certifikovaný referenčný materiál AN9094MFN-250 (As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn) o koncentrácii analytov 100 mg/l, matrica 0,2% HF + 5% HNO_3 (v/v) (ANALYTIKA, spol. s r. o., Česká republika) použitý na prípravu kalibračných roztokov
- matricový certifikovaný referenčný materiál poľnohospodárskej pôdy METRANAL CRM AN-ZP01, ťažká hlinitá pôda s normálnymi obsahmi analytov (ANALYTIKA, spol. s r. o., Česká republika)
- QCM ílovito-hlinitá pôda METRANAL 33, normálny obsah analytov, kovy (ANALYTIKA, spol. s r. o., Česká republika)

3.3 Vzorky

Vzorky listov

Bolo dodaných celkom 85 vzoriek listov, pričom 27 vzoriek bolo dodaných zmrazených a zvyšné vzorky predstavovali usušené vzorky listov. Vzorky boli získané z rôznych lokalít v Českej republike a z viacerých európskych krajín. Vzorky predstavovali listy s mnohých druhov stromov, ktoré rastú v oblastiach, v ktorých žijú sýkorky veľké. Vzorky listov z Českej republiky boli získané prevažne z listnatých lesov, pričom niektoré pochádzajú aj z lesov zmiešaných.

Listy boli tiež dodané z viacerých európskych krajín, medzi ktoré patrili Španielsko, Estónsko, Holandsko, Poľsko, Francúzsko, Belgicko, Portugalsko, Nemecko, Fínsko a Maďarsko. Listy boli dodané usušené. Lokality zberu pozostávali prevažne z lesnatých oblastí. Vzory boli dodané tiež z vidieckej oblasti a šlo aj o vzorky z mestského prostredia. Boli tiež dodané vzorky, ktoré pochádzali z oblasti, v ktorej prebiehali ťažbové procesy.

Vzorkovanie a sušenie listov z ostatných európskych krajín nebolo predmetom tejto diplomovej práce, pričom bol dodaný zoznam vzoriek listov, ktorý obsahoval aj popis vzorkovaných lokalít. Prehľad dodaných vzoriek listov podáva *Tab. P.1* uvedená v Prílohe.

Vzorky pôdy

Bolo dodaných celkovo 170 vzoriek pôdy, ktoré opäť predstavovali vzorky pôdy z Českej republiky (celkom 112 vzoriek) a vzorky pôdy z iných krajín Európy (celkom 58 vzoriek), pričom šlo o vzorky pochádzajúce zo Španielska, Estónska, Holandska, Poľska, Francúzska, Belgicka, Portugalska, Nemecka, Fínska a Maďarska. Vzorky boli dodané v uzatvorených plastových skúmavkách. Vzorkovanie a sušenie pôdy nebolo predmetom diplomovej práce.

Obdržané vzorky pôd z ostatných európskych krajín boli taktiež zbierané v oblastiach výskytu sýkorky veľkej a korešpondovali s областiami zberu dodaných vzoriek listov. Vzorky listov a pôdy získané z rovnakej lokality výskytu sýkorky veľkej sú označené zhodným kódom lokality. Prehľad analyzovaných vzoriek pôd podáva *Tab. P.2*, ktorá je súčasťou Prílohy tejto diplomovej práce.

3.4 Pracovný postup

3.4.1 Spracovanie vzoriek listov

Sušenie zmrazených vzoriek listov

Vzorky, ktoré boli dodané zmrazené, bolo potrebné usušiť v sušiarňi. Na Petriho misky bolo umiestnené dostatočné množstvo vzorky tak, aby usušené množstvo postačovalo na analýzu (na analýzu bolo použitých 0,15 až 0,20 g vzorky). Sušenie prebiehalo pri teplote 90 °C po dobu 3 hodín. Usušené vzorky listov boli následne premiestnené na filtračný papier, ktorým boli rozdrvené na jemný prášok (v prípade kompaktnějších vzoriek na čo najmenšie kusy) a uskladnené do centrifugačných skúmaviek. Filtračný papier použitý na drvenie bol vymenený po každej vzorke, aby nedošlo k vzájomnej kontaminácii jednotlivých vzoriek.

Mikrovlnný rozklad vzoriek listov

Usušené a rozdrvené vzorky listov boli zvažované na analytických váhach a rozložené v mikrovlnnom rozkladnom zariadení Speedwave Xpert. Celkom bolo uskutočnených osem sérií mikrovlnných rozkladov, pričom v poslednej sérii bolo rozložených osem vzoriek listov spolu so slepou vzorkou. Ostatné série obsahovali jedenásť vzoriek listov a jednu slepú vzorku. Vzorky o navážke 0,15 – 0,20 g boli zvažované na filtračnom papieri a premiestnené do rozkladných patrón. Následne boli zaliate 6 ml kyseliny dusičnej. Patróny boli ponechané v digestore do ďalšieho dňa, aby bolo zaistené dostatočné rozloženie vzoriek listov, ich zmočenie a zaistený priebeh spontánnych reakcií, ktoré by rušili mikrovlnný rozklad.

Nasledujúci deň boli dodatočne pridané 2 ml kyseliny dusičnej. Zvláštna pozornosť bola venovaná vnútorným stenám rozkladných patrón, ktoré nesmeli obsahovať upnuté suché zvyšky listov, pretože by mohlo dôjsť k poškodeniu stien patrón v mikrovlnnom rozkladnom zariadení, ktoré pracuje s vysokými teplotami a vysokým tlakom. Pridaním 2 ml kyseliny dusičnej boli prípadné suché zvyšky na stenách odstránené. Pre každú sériu vzoriek bola zároveň rozložená aj slepá vzorka (kyselina dusičná použitá na rozklad). Patróny boli následne vložené do mikrovlnného rozkladného zariadenia, v ktorom bol nastavený rozkladný program, ktorého parametre sú uvedené v *Tab. 3.1*. Program bol použitý na základe odporúčania výrobcu. Patróny boli po uskutočnení rozkladu ponechané na vychladnutie pri laboratórnej teplote. Následne boli rozložené vzorky preliate do 50 ml centrifugačných skúmaviek, ktorých obsah bol doplnený deionizovanou vodou na výsledný objem 45 ml. Takto pripravené vzorky boli použité na analýzu.

Tab. 3.1 – parametre mikrovlnného rozkladu vzoriek listov

Číslo kroku	T °C	p bar	t_1 min	t_2 min	P %
1	170	35	5	10	90
2	200	35	1	15	90
3	50	35	1	10	0

T – maximálna teplota kroku, p – maximálny tlak kroku, t_1 – doba na dosiahnutie teploty T , t_2 – doba udržania teploty T , P – maximálny výkon magnetronu

Príprava roztoku interného štandardu

Na prípravu roztoku interného štandardu bol použitý roztok certifikovaného materiálu INTMIX01-250 o koncentrácii prvkov 10 mg l^{-1} a 2% roztok kyseliny dusičnej. Bolo odpipetovaných 1,25 ml zásobného roztoku do 250 ml 2% kyseliny dusičnej. Bol tak získaný roztok interného štandardu o koncentrácii prvkov $0,05 \text{ mg l}^{-1}$.

Príprava kalibračných roztokov

Bola pripravená sada kalibračných roztokov z certifikovaného referenčného materiálu AN9094MFN-250. Výsledné koncentrácie jednotlivých prvkov v kalibračných

roztokoch činili 0; 1,6; 8,0; 40; 200 a 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$. Odpipetovaním 0,50 ml zásobného roztoku referenčného materiálu (o koncentrácii prvkov 100 mg l^{-1}) a doplnením deionizovanou vodou na celkový objem 50 ml bol pripravený východzí kalibračný roztok o koncentrácii prvkov 1 mg l^{-1} (1000 $\mu\text{g l}^{-1}$). Nasledujúce kalibračné roztoky boli pripravené 5-násobným zriedením koncentrovanejšieho roztoku. Na prípravu kalibračného roztoku o koncentrácii prvkov 200 $\mu\text{g l}^{-1}$ bolo odpipetovaných 10 ml kalibračného roztoku o koncentrácii 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$ do 50 ml centrifugačnej skúmavky a jej obsah bol doplnený 2% kyselinou dusičnou po rýsku. Analogicky boli pripravené aj ďalšie kalibračné roztoky. Roztok o koncentrácii 0 $\mu\text{g l}^{-1}$ obsahoval 50 ml 2% kyseliny dusičnej.

3.4.2 Spracovanie vzoriek pôdy

Príprava pôdnych extraktov

Navážka 1 g pôdy bola umiestnená do 50 ml kadičky. Následne bolo pridaných 0,5 ml deionizovanej vody na zmočenie pôdy. Obsah kadičky bol ďalej doplnený o 2,5 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej. Po skončení vývoja plynov v kadičke bolo pridaných po častiach 7,5 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a obsah kadičky bol premiešaný. Kadička bola následne prikrytá hodinovým sklom a ponechaná v digestore do nasledujúceho dňa. Nasledujúci deň bol obsah kadičky pozvoľna zahrievaný na zahrievacej doske pri teplote 200 °C po dobu 2 hodín. Pokiaľ bolo spozorované nebezpečenstvo prekypenia obsahu kadičky, kadička bola stiahnutá zo zahrievacej dosky a ďalej nezahrievaná. Po skončení zahrievania a po schladnutí na laboratórnu teplotu bol obsah kadičky kvantitatívne prevedený do 50 ml centrifugačnej skúmavky spolu s pevným podielom. Obsah skúmavky bol doplnený na 50 ml deionizovanou vodou. Pripravený extrakt bol následne filtrovaný suchým nylonovým filtrom o veľkosti pórov 0,45 μm do suchej 15 ml skúmavky, pričom prvých 1 – 2 ml filtrátu bolo odstránených. Postup bol otestovaný na certifikovaných referenčných materiáloch a následne uplatnený na dodané vzorky pôd. Lúhovanie oboch certifikovaných referenčných materiálov bolo uskutočnené celkom šesťkrát. Spolu s extraktmi certifikovaných referenčných materiálov a extraktmi dodaných vzoriek pôdy bol pripravený aj slepý pokus.

Mikrovlnný tlakový rozklad certifikovaných referenčných materiálov

Certifikovaný referenčný materiál METRANAL 33 bol rozložený mikrovlnným tlakovým rozkladom za účelom overenia certifikovaných hodnôt celkového obsahu

stanovovaných prvkov. Rozklad bol pre referenčný materiál opakovaný päťkrát a pre každú sériu opakovaní bola pripravená aj slepá vzorka. Navážka 200 mg vytemperovaného certifikovaného referenčného materiálu bola zvážená na analytických váhach na filtračnom papieri a kvantitatívne prevedená do rozkladnej patróny. Obsah patróny bol následne doplnený o koncentrované kyseliny. Bolo pridaných 1,80 ml kyseliny dusičnej, 5,40 ml kyseliny chlorovodíkovej a 1,80 ml kyseliny fluorovodíkovej. Patróny boli následne ponechané v digestore, aby prebehli prípadné spontánne reakcie pri zaliatí pôdy kyselinami, ktoré sú pri prebiehajúcom rozklade nežiadúce. Pred uzatvorením patrón bol ich obsah riadne skontrolovaný, aby neobsahoval suché zvyšky pôdy na vnútorných stenách. Patróny boli následne uzatvorené a umiestnené do mikrovlnného tlakového rozkladného zariadenia. Parametre rozkladu vzoriek sú uvedené v *Tab. 3.2*.

Tab. 3.2 – parametre mikrovlnného rozkladu vzoriek certifikovaných referenčných materiálov – prvá časť rozkladu

Číslo kroku	<i>T</i> °C	<i>p</i> bar	<i>t</i> ₁ min	<i>t</i> ₂ min	<i>P</i> %
1	170	30	5	5	80
2	210	30	5	25	90
3	50	30	1	30	0

Po skončení rozkladu a schladnutí patrón na laboratórnu teplotu bol obsah patrón doplnený o 12 ml nasýteného roztoku kyseliny boritej, aby došlo ku komplexácii nezreagovanej kyseliny fluorovodíkovej. Nasýtený roztok kyseliny trihydrogenboritej bol pripravený rozpustením navážky 25,2 g kyseliny v 500 ml deionizovanej vody. Následne bol spustený druhý rozkladný program, ktorého parametre uvádza *Tab. 3.3*.

Tab. 3.3 – parametre mikrovlnného rozkladu vzoriek certifikovaných referenčných materiálov – druhá časť rozkladu

Číslo kroku	<i>T</i> °C	<i>p</i> bar	<i>t</i> ₁ min	<i>t</i> ₂ min	<i>P</i> %
1	190	35	5	10	90
2	50	0	5	10	0

Po ukončení rozkladu bol obsah patrón schladený na laboratórnu teplotu a prevedený do 50 ml centrifugačných skúmaviek, ktorých obsah bol doplnený na celkom 50 ml deionizovanou vodou.

Príprava roztoku interného štandardu a kalibračných roztokov

Roztok interného štandardu a kalibračné roztoky boli pripravené rovnakým postupom ako v prípade vzoriek listov.

4 VÝSLEDKOVÁ ČASŤ A DISKUSIA

4.1 Mikrovlnný rozklad vzoriek listov a pôd

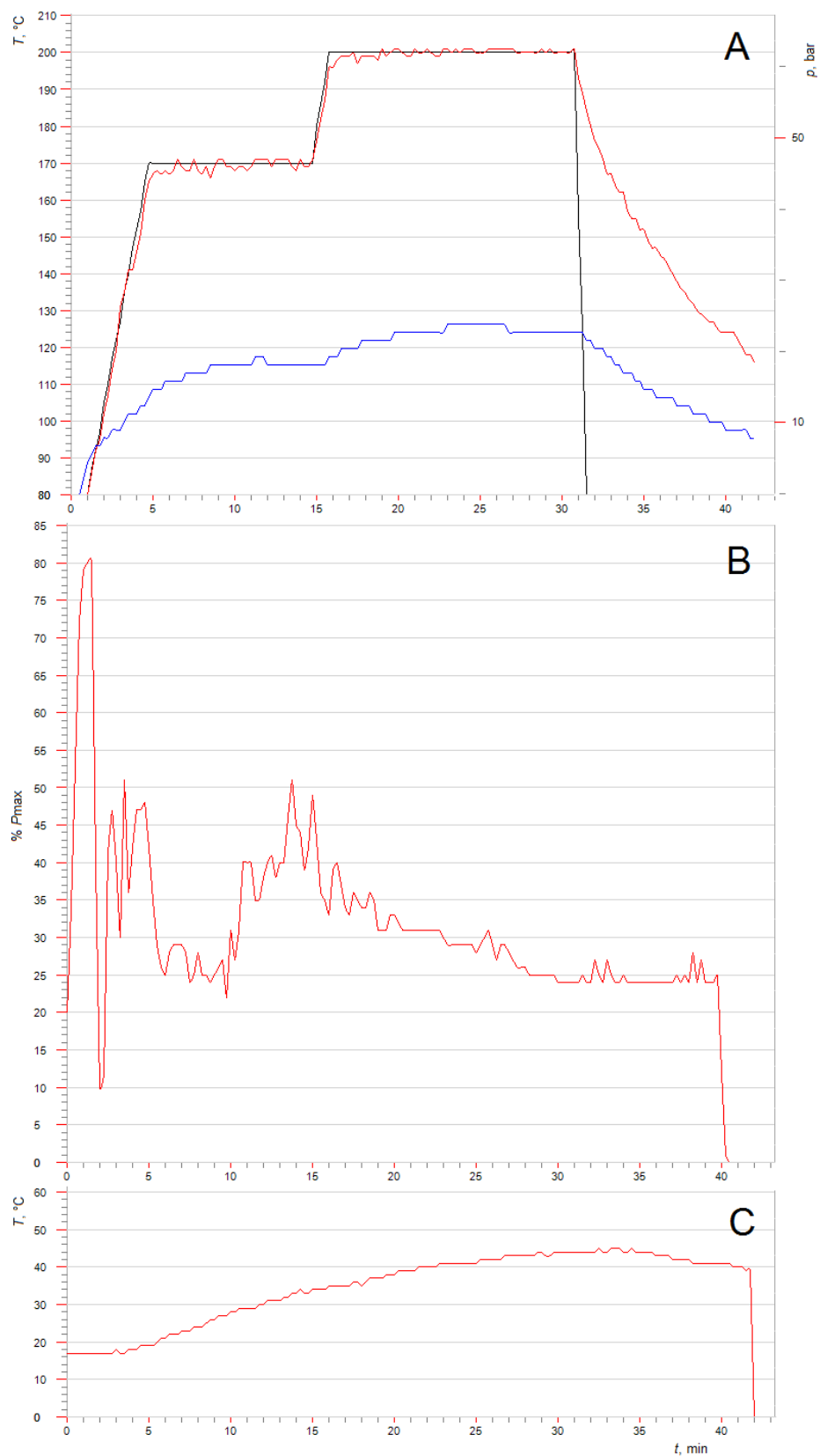
Mikrovlnný rozklad vzoriek listov

Celkom 86 dodaných vzoriek lisov bolo pripravených a rozložených mikrovlnným tlakovým rozkladným zariadením Speedwave Xpert. Bol použitý mikrovlnný rozkladný program, ktorého parametre sú uvedené v *Tab. 3.1*.

Závislosti teploty patrón a tlaku na čase pre vybranú vzorku listov sú uvedené na *Obr. 4.1*. Počas rozkladného procesu bol sledovaný priebeh aktuálnej teploty v porovnaní s teplotou nastavenou podľa parametrov rozkladu (graf A). Na základe rozdielu teplôt bol regulovaný aj výkon magnetronu (graf B). Tiež bola sledovaná aj teplota povrchu rozkladných patrón (graf C). Teplota povrchu spolu s teplotou vnútornej časti patrón bola sledovaná pre všetky rozkladné patróny, pričom tlak bol meraný pre jednu patrónu v danej sérii, ktorá obsahovala najvyššiu navážku vzorky. Nameraná hodnota teploty pre jednotlivé rozkladné kroky nevykazovala veľké odchýlky od hodnoty, ktorá bola zvolená na základe rozkladného programu. Pokiaľ došlo k miernemu nárastu teploty nad zvolenú teplotu, výkon magnetronu bol upravený tak, aby bola dosiahnutá nastavená hodnota. Maximálny výkon magnetronu bol stanovený na 90 %, pričom maximálny dosiahnutý výkon predstavoval 81 %. Najvyššia hodnota tlaku v priebehu rozkladu bola zvolená na hodnote 35 bar a najvyššia dosiahnutá hodnota vykazovala 25 bar. Teplota povrchu rozkladnej patróny dosahovala maximálne 45 °C.

Mikrovlnný rozklad certifikovaných referenčných materiálov vzoriek pôd

Certifikovaný referenčný materiál pre kontrolu akosti METRANAL 33 bol rozložený mikrovlnným tlakovým rozkladom pre zistenie celkového obsahu prvkov a pre porovnanie s certifikovanými hodnotami. Rozklad prebiehal v dvoch krokoch, ktorých parametre sú uvedené v *Tab. 3.2* a *Tab. 3.3*. Použitý postup mikrovlnného rozkladu bol zvolený na základe podobného zloženia matrice certifikovaného materiálu so vzorkami, ktoré sú v laboratóriu analyzované. Získané hodnoty koncentrácie celkového obsahu prvkov vo vzorke certifikovaného referenčného materiálu METRANAL 33 boli porovnané s hodnotami uvedenými v prislúchajúcom certifikáte. Hodnoty sú uvedené vo forme mediánu, vypočítaného na základe šesťnásobného opakovania merania. Výsledné hodnoty sú pre porovnanie uvedené v *Tab. 4.1*.



Obr. 4.1 – závislosti parametrov rozkladného programu vzoriek listov na čase

A – časový priebeh nastavenej teploty (čierna), nameranej teploty (červená) a tlaku vo vnútri patróny (modrá); B – časový priebeh výkonu magnetronu; C – časový priebeh teploty plášťa patróny

Tab. 4.1 – certifikované hodnoty koncentrácií prvkov $c_{certif.,33}$ a namerané hodnoty koncentrácií prvkov $c_{výsl.,33}$ pre analyzovaný certifikovaný referenčný materiál METRANAL

33

Prvok	$c_{certif.,33}$ $\mu\text{g g}^{-1}$	$c_{výsl.,33}$ $\mu\text{g g}^{-1}$	výt'ážnosť %
As	16,7 *	$19,8 \pm 1,0$	118
Cd	$0,32 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,01$	90,8
Cu	$29,1 \pm 0,8$	$27,4 \pm 0,5$	94,1
Ni	$31,3 \pm 1,5$	$30,2 \pm 0,5$	96,5
Pb	$33,5 \pm 2,4$	$31,1 \pm 0,2$	92,9
Zn	$81,0 \pm 7,6$	$74,0 \pm 1,0$	91,4

* hodnota neistoty koncentrácie nebola v pôvodnej dokumentácii uvedená

Výt'ážnosť pre jednotlivé prvky dosahovala viac ako 90 %, pričom pri arzéne bola dosiahnutá najvyššia výt'ážnosť 118 %. Porovnaním nameraných hodnôt koncentrácií s certifikovanými možno konštatovať, že použitý referenčný materiál skutočne obsahoval koncentrácie prvkov, ktoré sú uvedené v prislúchajúcom certifikáte. Tiež možno konštatovať, že metóda rozkladu vzorky za účelom zistenia celkového prvkového zloženia bola zvolená správne.

4.2 Prvková analýza pomocou ICP-MS

4.2.1 Parametre merania ICP-MS

Hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou ICP-MS 7900 bol nameraný obsah prvkov v jednotlivých vzorkách listov a vo výluhoch pôdnych certifikovaných materiálov spolu so vzorkami pôdy. Na analýzu bola použitá argónová plazma.

Analýza vzoriek bola uskutočnená v triplikátoch. Meranie bolo uskutočnené v „no-gas móde“ (mód bez kolízneho plynu) a v „He-móde“ (mód merania s héliom ako kolíznym plynom). Optimalizácia parametrov merania je zhrnutá v Tab. 4.2.

Tab. 4.2 – optimalizované parametre prístroja ICP-MS počas analýzy vzoriek listov a pôdy

Parameter prístroja	Hodnota parametra
prietok zmlžovacieho plynu	1,03 l/min
prietok pomocného plynu	0,90 l/min
prietok plazmového plynu	15,0 l/min
rýchlosť otáčok peristaltickej pumpy	0,10 rps
teplota zmlžovacej komory	2 °C
hĺbka vzorkovania	10,0 mm
rádiofrekvenčný výkon	1550 W
prietok kolízneho plynu počas merania v „no-gas móde“	0,0 ml/min
prietok kolízneho plynu počas merania v „He-móde“	4,3 ml/min

Vzorky listov a pôdy boli analyzované z hľadiska obsahu arzenu, kadmia, medi, niklu, olova, vápnika a zinku. Pre stanovované prvky bol zvolený jeden izotop, ktorého koncentrácia bola vyhodnocovaná, pričom každému izotopu bol priradený vhodný interný štandard. Interné štandardy boli zvolené tak, aby šlo o izotopy s podobnou hodnotou nukleového čísla a zároveň bolo predpokladané nízke zastúpenie daných izotopov v analyzovaných vzorkách. Výsledné koncentrácie prvkov v roztoku interného štandardu dosahovali 0,05 mg l⁻¹. Zhrnutie analyzovaných izotopov spolu s odpovedajúcimi internými štandardmi je uvedené v Tab. 4.3. Koncentrácie použitých interných štandardov boli v priebehu merania sledované, pričom nebola zaznamenaná výrazná zmena koncentrácie daných izotopov.

4.2.2 Kalibračné závislosti, medze detekcie a medze stanoviteľnosti

Kalibračné závislosti boli namerané pre pripravené kalibračné roztoky, ktorých rozmedzie koncentrácií dosahovalo 0 – 1000 µg l⁻¹. Prehľad parametrov kalibračných závislostí je uvedený v Tab. 4.4. Kalibračné závislosti boli premerané na začiatku merania a pred meraním druhej polovice vzoriek listov. Vzorky pôdy boli analyzované vo väčšom množstve, v dôsledku čoho bolo potrebné častejšie meranie kalibračnej závislosti.

Tab. 4.3 – vybrané izotopy analyzovaných prvkov so zvolenými internými štandardmi

Vybraný izotop	Zvolený interný štandard
⁴⁴ Ca	⁴⁵ Sc
⁶⁰ Ni	⁸⁹ Y
⁶³ Cu	⁸⁹ Y
⁶⁶ Zn	⁸⁹ Y
⁷⁵ As	⁸⁹ Y
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In
²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi

Tab. 4.4 – parametre kalibračných závislostí pre koncentrácie prvkov vo vzorkách listov a pôdy

Prvok	smernica CPS μg^{-1} l	úsek CPS	R^*
Ca	3325	216400	0,9955
Ni	20200	8766	0,9999
Cu	47310	121100	0,9999
Zn	12740	11760	0,9999
As	1718	20	0,9999
Cd	3749	13	0,9999
Pb	114900	3527	0,9999

* R – koeficient determinácie

Zo známych rovníc kalibračných závislostí boli určené hodnoty limitu detekcie a limitu kvantifikácie. Limit detekcie (LOD) predstavuje hodnotu koncentrácie, pri ktorej sme schopní odlíšiť signál od šumu a určiť látku, ktorej signál odpovedá. Predstavuje trojnásobnú hodnotu šumu. Limit kvantifikácie (LOQ) je koncentrácia, ktorú sme schopní spoľahlivo stanoviť pre danú látku a odlíšiť od šumu, pričom jej hodnota odpovedá desaťnásobku hodnoty šumu. Hodnoty, ktoré boli získané na základe známej kalibračnej závislosti, určujú LOD a LOQ pre daný prístroj. Limit kvantifikácie možno vypočítať zo známej hodnoty limitu detekcie podľa vzťahu (4.1).

$$LOQ = \frac{10 \cdot LOD}{3} \quad (4.1)$$

Hodnoty koncentrácií na úrovni pozadia (BEC) podávajú informáciu o hodnote limitu detekcie v konkrétnych experimentálnych podmienkach. Získané hodnoty daných prvkov sú uvedené v *Tab. 4.5*.

Tab. 4.5 – hodnoty detekčného limitu prístroja (LOD), limitu kvantifikácie (LOQ) a koncentrácie na úrovni pozadia (BEC) pre analyzované prvky

Prvok	LOD μg l ⁻¹	LOQ μg l ⁻¹	BEC μg l ⁻¹
Ca	4,869	16,23	65,080
Ni	0,031	0,103	0,434
Cu	0,650	2,167	2,560
Zn	0,218	0,727	0,923
As	0,012	0,040	0,017
Cd	0,030	0,100	0,138
Pb	0,004	0,013	0,031

Uvedené hodnoty potvrdzujú, že teoretická hodnota LOD je menšia ako hodnota koncentrácie na úrovni pozadia, pričom túto skutočnosť možno konštatovať pre všetky analyzované prvky. Vysoká hodnota BEC vápnika môže byť spôsobená kontamináciou použitých činidiel v priebehu mikrovlnného rozkladu. Predpokladaná koncentrácia vápnika vo vzorkách listov je vysoká, keďže ide o jeden z makroprvkov, ktoré sa vyskytujú v prírodných vzorkách vo vysokých koncentráciách, preto možno považovať chybu spôsobenú vyhodnotením výsledkov za týchto podmienok za zanedbateľnú.

Okrem vzoriek pôd boli na obsah prvkov analyzované aj pripravené roztoky certifikovaných referenčných materiálov, ktoré predstavovali rozložené vzorky a extrakty pevných podielov. Kalibračná závislosť bola v priebehu merania vzoriek pôdy zmeraná celkom trikrát, pretože šlo o rozsiahlejší počet vzoriek ako v prípade analýzy vzoriek listov. Pre analýzu prvkového obsahu v roztokoch certifikovaných referenčných materiálov boli kalibračné roztoky merané samostatne.

4.2.3 Koncentrácie prvkov vo vzorkách listov

Namerané koncentrácie izotopov vápnika, niklu, medi, olova a zinku boli vyhodnocované z dát, ktoré boli získané v móde bez kolízneho plynu. Koncentrácia izotopu arzénu a kadmia bola vyhodnocovaná na základe dát získaných v móde s kolíznym plynom. Použitie hélia ako kolízneho plynu umožňuje odstránenie polyatomických interferencií, meranie je pri jeho aplikácii však menej citlivé. Získané hodnoty koncentrácií boli prepočítané na navážku vzorky s príslušným intervalom spoľahlivosti.

Koncentrácia získaná z kalibračnej závislosti (c_{kal}) bola prepočítaná na obsah v analyzovanom roztoku po odčítaní koncentrácie prvku v slepej vzorke (c_{sl}). Objem analyzovaných roztokov činil 45 ml, pričom nebolo potrebné dodatočné riedenie vzoriek.

$$c = (c_{kal} - c_{sl}) \cdot 45 \quad (4.2)$$

Výsledná hodnota koncentrácie bola následne uvedená na navážku vzorky v jednotkách $mg\ kg^{-1}$, prípadne $\mu g\ g^{-1}$.

$$c_{výsl} = \frac{c}{m_{navážka}} \quad (4.3)$$

Konečné hodnoty koncentrácie boli doplnené o príslušný interval spoľahlivosti hodnôt $L_{1,2}$. Na základe dostupných hodnôt relatívnej smerodajnej odchýlky (RSD) bola vypočítaná smerodajná odchýlka daného výsledku (s).

$$s = \frac{c_{výsl} \cdot RSD}{100} \quad (4.4)$$

Merania boli uskutočnené v triplikátoch, hodnota počtu meraní n teda odpovedala $n = 3$. Hladina významnosti bola zvolená na hodnote $\alpha = 0,05$, pričom odpovedajúci koeficient Studentovho rozdelenia t tak predstavuje hodnotu $t = 1,96$.

$$L_{1,2} = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{1,96 \cdot s}{\sqrt{3}} \quad (4.5)$$

Prehľad koncentrácií prvkov v jednotlivých vzorkách listov udávajú tabuľky *Tab. P.3* a *Tab. P.4* v Prílohe. Základné štatistické charakteristiky výsledkov, medzi ktoré patrí rozmedzie koncentrácií a priemerná hodnota pre stanovované prvky, sú uvedené v *Tab. 4.6*. Koncentrácie prvkov sa vo vzorkách listov vyskytujú v širokom rozmedzí hodnôt. Najzastúpenejším prvkom je vápnik, ktorý patrí medzi makroprvky, vďaka čomu možno predpokladať jeho vysoké zastúpenie v analyzovaných vzorkách.

Koncentrácia kadmia bola v troch vzorkách listov pod limitom detekcie, pričom šlo o vzorky *2018-EB-L01* (čremcha obyčajná), *2018-EB-L02* (jelša sivá) a *2018-EI-L01* (dub

cezmínový). Hodnoty ďalších ťažkých kovov v týchto vzorkách sa nevyznačovali významne nižšou alebo vyššou hodnotou v porovnaní so zvyšnými analyzovanými vzorkami.

Tab. 4.6 – rozmedzie koncentrácií a priemerné koncentrácie stanovovaných prvkov \bar{c} vo vzorkách listov

Prvok	Rozmedzie koncentrácií $\mu\text{g g}^{-1}$	\bar{c} $\mu\text{g g}^{-1}$
Ca	976 – 16600	5970
Ni	0,16 – 10,20	2,08
Cu	2,60 – 43,80	9,65
Zn	13,4 – 489,0	66,0
As	0,01 – 11,60	0,52
Cd	< LOD – 7,02	0,32
Pb	0,03 – 71,40	4,33

Vysoké koncentrácie arzénu v porovnaní s priemernou hodnotou koncentrácie v analyzovaných vzorkách ($11,6 \mu\text{g g}^{-1}$ a $10,0 \mu\text{g g}^{-1}$) boli namerané pre dve vzorky listov figovníka obyčajného 2018-EE-L03 a 2018-EE-L04. Spolu so vzorkami 2018-EE-L01 a 2018-EE-L02 (vzorky listia figovníka obyčajného a granátovníka púnskeho) šlo o vzorky, pre ktoré boli namerané aj vysoké koncentrácie olova, pohybujúce sa v rozmedzí $19,1 \mu\text{g g}^{-1}$ – $60,5 \mu\text{g g}^{-1}$. Opäť ide o niekoľkonásobne vyššie hodnoty koncentrácií v porovnaní s priemernou hodnotou. Uvedené vzorky pochádzali z jednej dodanej série, pričom lokalita, z ktorej boli vzorky odoberané, predstavuje areál, v ktorom prebiehali ťažbové procesy, ktoré sú zdrojom kontaminácie okolitého prostredia⁶⁹. Zvýšená koncentrácia olova v životnom prostredí bola analýzou potvrdená.

Ďalšou skupinou vzoriek, pre ktoré boli namerané vyššie koncentrácie ťažkých prvkov v porovnaní s priemerným obsahom prvkov vo vzorkách, boli vzorky 2018-BC-L01 (dub letný), 2018-BC-L02 (breza previsnutá) a 2018-BC-L03 (topoľ čierny). Prvky nikel, meď, zinok, arzén, kadmium a olovo boli pomerne značne zastúpené v týchto vzorkách v rôznych rozmedziach koncentrácií. Koncentrácia niklu dosahovala rozmedzie hodnôt $4,31$ – $10,2 \mu\text{g g}^{-1}$, koncentrácia meďi $27,8$ – $43,8 \mu\text{g g}^{-1}$, koncentrácia zinku 120 – $489 \mu\text{g g}^{-1}$, koncentrácia arzénu $2,25$ – $5,41 \mu\text{g g}^{-1}$, koncentrácia kadmia $0,49$ – $7,02 \mu\text{g g}^{-1}$ a koncentrácia olova $43,0$ – $71,4 \mu\text{g g}^{-1}$. Lokalita vzorkovania predstavuje oblasť, ktorá sa nachádza blízko hute, ktorá je opätovne zdrojom kontaminácie životného prostredia.

Znečistenie danej oblasti tak potvrdzujú aj namerané hodnoty koncentrácií vybraných prvkov.

Vzorky 2018-BA-L01, 2018-BA-L02 a 2018-BA-L03, pochádzajúce z prímestskej časti Antwerpen, vykazovali vyššie zastúpenie olova ($1,428 - 3,365 \mu\text{g g}^{-1}$) v porovnaní so vzorkami, ktoré pochádzali z lesných oblastí, ktorých koncentrácia olova sa pohybovala pod hodnotu $0,71 \mu\text{g g}^{-1}$. Porovnaním koncentrácií prvkov medzi lokalitami, ktoré predstavovali lesnú oblasť s lokalitami, ktoré predstavovali prímestské a mestské časti možno konštatovať, že nebol pozorovaný významný rozdiel v koncentráciách jednotlivých prvkov.

4.2.4 Koncentrácie prvkov v pôdnych výluhoch

Analýza certifikovaných referenčných materiálov

Zvolená extrakčná metóda podľa normy ISO 11466, ktorou je možné stanovenie vylúhovateľného obsahu prvkov v pôdach, bola aplikovaná na vzorky certifikovaných referenčných materiálov. Použitý certifikovaný referenčný materiál METRANAL 33 slúži ako referenčný materiál pre internú kontrolu akosti pri stanovení celkového obsahu prvkov v pôdach ako aj vylúhovateľného obsahu prvkov konvenčnými postupmi. Certifikované hodnoty predstavujú koncentrácie celkového obsahu vybraných prvkov a obsah prvkov vylúhovateľných lúčavkou kráľovskou podľa normy ISO 11466. Vzorky certifikovaného materiálu METRANAL 33 boli analyzované na celkový obsah prvkov a obsah prvkov vylúhovateľných lúčavkou kráľovskou. Analýza referenčných materiálov bola uskutočnená v piatich opakovaníach, pričom certifikované hodnoty boli porovnané so stanovenými hodnotami a prehľad hodnôt je uvedený v *Tab. 4.7*.

Analýza pripravených extraktov certifikovaných referenčných materiálov poskytla rôzne hodnoty výtťažností jednotlivých prvkov. Výtťažnosť analyzovaných prvkov bola vyššia pre analyzovaný certifikovaný materiál METRANAL 33 v porovnaní a použitým certifikovaným materiálom AN-ZP01. Extrakčná metóda vykazuje vysokú účinnosť v prípade extrakcie arzénu z pôdy v oboch vzorkách referenčných materiáloch, čo možno porovnať aj s výtťažnosťou rozkladného procesu certifikovaného materiálu, ktorá dosahuje 118 % (viď *Tab. 4.1*). Výtťažnosť extrakcie klesá pre výsledky analýzy oboch referenčných materiálov v nasledujúcom poradí: $\text{As} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$.

Nízka výtťažnosť použitej extrakčnej metódy bola pozorovaná v prípade olova, medi a kadmia, pričom príslušné hodnoty dosahovali menej ako 80 % v prípade analýzy materiálu AN-ZP01 a menej ako 90 % pre materiál METRANAL 33.

Tab. 4.7 – certifikované a namerané hodnoty vylúhovateľného obsahu prvkov lúčavkou kráľovskou $c_{certif.výluh}$ a $c_{výsl.výluh}$ v certifikovaných materiáloch AN-ZP01 (1) a METRANAL 33 (2) s príslušnými výťažnosťami pre jednotlivé prvky

Prvok	$c_{certif.výluh(1)}$	$c_{výsl.výluh(1)}$	výt'aznosť (1)	$c_{certif.výluh(2)}$	$c_{výsl.výluh(2)}$	výt'aznosť (2)
	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	%
As	16,6 ± 0,9	16,0 ± 0,3	96,5	11,6 ± 0,7	14,0 ± 0,2	121
Cd	0,43 ± 0,04	0,34 ± 0,00	78,7	0,32 ± 0,03	0,28 ± 0,00	87,8
Cu	29,2 ± 1,4	21,6 ± 0,3	73,8	25,4 ± 0,9	21,5 ± 0,3	84,8
Ni	38,3 ± 1,9	32,0 ± 0,03	83,6	28,8 ± 1,2	29,2 ± 0,3	101
Pb	33,6 ± 1,4	23,0 ± 0,1	68,4	25,2 ± 1,1	20,7 ± 0,1	82,3
Zn	125 ± 5	104 ± 1	83,4	69,4 ± 1,8	67,4 ± 0,7	97,2

Pozorovaná nižšia výťažnosť môže byť spôsobená použitým postupom prípravy vzoriek. Certifikované hodnoty boli na základe priloženej dokumentácie pre materiál AN-ZP01 stanovené metódou ISO 11466 a pre účely diplomovej práce bol postup bol aplikovaný aj pre referenčný materiál METRANAL 33. Postup prípravy extraktov zahŕňa podľa certifikátu zahrievanie vzoriek v zmesi kyselín v Erlenmayerových bankách pod spätným chladičom. Dokumentácia uvádza aj alternatívny postup prípravy extraktov, ktorý zahŕňa použitie kadičiek prikrytých hodinovým sklom. Vzhľadom na veľké množstvo dodaných pôdných vzoriek (celkom 170 vzoriek) bol zvolený postup s využitím kadičiek prikrytých hodinovým sklom, ktorý bol aplikovaný aj na vzorky referenčných materiálov. Pri použití uvedeného spôsobu zahrievania pôdných extraktov mohlo dôjsť k väčším stratám vybraných prvkov ako v prípade zahrievania v Erlenmayerových bankách pod spätným chladičom.

Analýza pôdných extraktov vzoriek

Koncentrácie prvkov v pôdných výluhoch boli vyhodnocované obdobne ako v prípade analyzovaných vzoriek listov. Výsledné koncentrácie prvkov v pôdných výluhoch uvádza Príloha v Tab. P.5 a Tab. P.6. Rozmedzie koncentrácií prvkov spolu s priemernými hodnotami pre analyzované pôdne extrakty sú uvedené v Tab. 4.8.

Tab. 4.8 – prehľad rozmedzí koncentrácií analyzovaných prvkov v pôdnych výluhoch a odpovedajúce priemerné koncentrácie \bar{c}

Prvok	Rozmedzie koncentrácií $\mu\text{g g}^{-1}$	\bar{c} $\mu\text{g g}^{-1}$
Ca	< LOD – 3470	1790
Ni	0,186 – 413	4,77
Cu	< LOD – 997	11,50
Zn	< LOD – 832	19,80
As	0,115 – 86,50	3,77
Cd	0,005 – 120	1,23
Pb	7,35 - 4560	95,60

Pôdne extrakty vzoriek série 2018-CH-S01 až 2018-CH-S06 sa vyznačovali širokým rozmedzím koncentrácií analyzovaných prvkov. Extrakt vzorky 2018-CH-S03 sa vyznačoval vysokou hodnotou koncentrácie zinku, arzénu, kadmia a olova, pričom bol odobraný z odľahlej časti lesa v okolí českej obci Desná. Spomínaná časť lesa je známa ako sklárska lokalita. Vzorky 2018-CH-S01 a 2018-CH-S02 boli taktiež odobrané z okolia obce Desná, pričom ich presná lokalita bola mierne odlišná, pričom túto skutočnosť možno potvrdiť aj odlišnou koncentráciou zinku, arzénu, kadmia a olova v extraktoch vzoriek.

Extrakty pôdnych vzoriek, ktoré boli odobrané v lokalite španielskeho mesta Murcia (2018-EE-S01 až 2018-EE-S03), sa vyznačovali zvýšenými hodnotami obsahu medi (do $22,01 \mu\text{g g}^{-1}$), zinku ($167,3 - 684,6 \mu\text{g g}^{-1}$), arzénu ($15,98 - 86,49 \mu\text{g g}^{-1}$) a olova ($2,831 - 4,564 \text{mg g}^{-1}$) v porovnaní s priemernými hodnotami koncentrácií prvkov pre analyzované pôdne extrakty. Zvýšený obsah prvkov v pôdnych extraktoch koreluje aj so zvýšeným obsahom prvkov vo vzorkách listov (vzorky 2018-EE-L01 až 2018-EE-L04), ktoré sú odobrané z rovnakej lokality. Oblasť, z ktorej vzorky listov a pôdy pochádzajú, patrí medzi lokality, v ktorých prebiehali ťažbové procesy v minulosti ako bolo spomenuté pri vzorkách listov. Ťažbové procesy boli v danej lokalite pozastavené v roku 1992, pričom ich negatívny dopad na životné prostredie možno pozorovať aj v súčasnosti. Prijímaním živín z pôdy dochádza k akumulácii kovov aj v listoch stromov a rastlinách, čím sa kontaminujú aj ekosystémy vyskytujúce sa v danej lokalite. Štatisticky významné ekotoxikologické prvky sú zinok, arzén, kadmium a olovo⁶⁹. Zvýšená koncentrácia kadmia v danej sérii vzoriek

nebola pozorovaná v porovnaní so vzorkami, ktoré boli odobrané z lesných oblastí. Taktiež v porovnaní s priemernou hodnotou koncentrácie kadmia v pôdnych výluhoch nešlo o významne vysokú hodnotu koncentrácie v daných vzorkách.

Vzorky *2018-ED-S01* až *2018-ED-S03* boli odobrané opäť v okolí mesta Murcia v Španielsku, pričom šlo o vzorky, ktoré boli získané z priemyselnej mestskej časti. Ide o časť mesta, v ktorej je pozorované znečistenie životného prostredia emisiami v dôsledku chemického priemyslu. Analyzované extrakty uvedených vzoriek sa vyznačovali zvýšenou koncentráciou vápnika, ktorá sa pohybovala v rozmedzí 20,39 – 21,77 mg g⁻¹, koncentrácie ďalších analyzovaných prvkov nevykazovali zvýšené hodnoty v porovnaní so vzorkami z lesných oblastí a neprekračovali priemerné hodnoty koncentrácií pre pôdne extrakty. Vzorky odobrané z prírodnej rezervácie v okolí rovnakého mesta (vzorky *2018-EG-S01* až *2018-EG-S03*) sa tiež vyznačovali zvýšenou koncentráciou vápnika v pôdnych extraktoch, pričom koncentrácia dosahovala rozmedzie hodnôt 10,16 – 34,73 mg g⁻¹.

Všeobecne najvyššie hodnoty koncentrácií niklu a medi (413 µg g⁻¹ a 997 µg g⁻¹) boli pozorované v pôdnych extraktoch, ktoré možno priradiť vzorkám *2018-FA-S13* až *2018-FA-S24*. Vysoké koncentrácie uvedených prvkov potvrdzujú skutočnosť, že vzorky pochádzajú z oblasti, v ktorej sa ťaží nikel a meď, čím dochádza k významnej kontaminácii okolitého životného prostredia. Vysoké koncentrácie medi a niklu možno doplniť aj o zvýšené množstvo arzénu v pôdnych extraktoch, ktoré sa pohybuje v rozmedzí 4,977 – 27,06 µg g⁻¹. Množstvo vápnika v daných vzorkách bolo pozorované nižšie oproti priemernej hodnote koncentrácie pre pôdne výluhy, pričom odpovedalo koncentráciám 0,391 – 1,078 mg g⁻¹. Koncentrácia kadmia sa pohybovala v rozmedzí priemernej hodnoty koncentrácie a koncentrácie olova nepresahovali priemernú hodnotu koncentrácie.

Porovnaním hodnôt celkových koncentrácií prvkov v listoch a extrahovateľného množstva prvkov z pôdy možno konštatovať, že prvky prispievajúce k znečisteniu životného prostredia (arzén, kadmium, olovo) sa vyskytujú v pôdnych výluhoch vo väčších množstvách. Prostredníctvom lúhovania pôdy dochádza k ich transportu do životného prostredia, v ktorom dochádza k ich ďalšej distribúcií do ďalších zložiek ekosystémov. Vďaka transportným procesom sa stávajú aj súčasťou potravinových reťazcov, čím sa dostávajú aj do tiel rastlín a živočíchov, pričom monitoring koncentrácie prvkov v organizmoch môže mať dôležitú vypovedaciu hodnotu, ktorá indikuje znečistenie životného prostredia, v ktorom sa organizmus vyskytuje. Je teda výhodné sledovať vzťah medzi znečistením životného prostredia a gastrointestinálnou mikrobiotou sýkoriek veľkých, ktoré reagujú na environmentálnu záťaž.

5 ZÁVER

Ciele práce boli splnené. Dodané vzorky listov boli pripravené k analýze sušením a mikrovlnným tlakovým rozkladom na stanovenie celkových koncentrácií vybraných prvkov (arzén, kadmium, meď, nikel, olovo, vápnik a zinok) metódou ICP-MS. Výsledné koncentrácie pre analyzované vzorky boli navzájom porovnané. Boli namerané široké rozmedzia hodnôt koncentrácií, pričom boli pozorované odchýlky koncentrácií v rámci jednotlivých lokalít, z ktorých boli vzorky zbierané. Najvyššia koncentrácia bola pozorovaná podľa očakávaní v prípade vápnika ako makroprvku. Vyššie koncentrácie ťažších prvkov boli pozorované v prípade vzoriek z oblastí, v ktorých prebiehali ťažbové procesy, prípadne šlo o vzorky pochádzajúce z územia, ktoré sa vyznačujú vyššou záťažou životného prostredia kovmi v dôsledku priemyselnej činnosti.

Pre stanovenie vylúhovateľného obsahu prvkov v pôdnych vzorkách bola zvolená extrakčná technika lúčavkou kráľovskou, popísanou normou ISO 11466. Extrakčná metóda bola overená použitím pôdnych certifikovaných referenčných materiálov.

Vzorky pôd boli pripravené k analýze a množstvo vylúhovateľných prvkov bolo stanovené metódou ICP-MS. Koncentrácie toxických prvkov (arzén, kadmium, olovo) boli pozorované v širšom rozmedzí hodnôt v porovnaní so vzorkami listov. Možno tak konštatovať, že pôda akumuluje oveľa vyššie množstvo kovov, ktoré sa následne môžu uvoľňovať do životného prostredia a dostávajú sa ďalej do potravinového reťazca. Dostávajú sa tak do tiel organizmov, ktoré môžu slúžiť ako bioindikátory znečistenia životného prostredia.

6 POUŽITÁ LITERATÚRA

1. Dauwe, T., Janssens, E., Bervoets, L., Blust, R., Eens, M. Relationships between metal concentrations in great tit nestlings and their environment and food. *Environmental Pollution* **131**, 373–380 (2004).
2. Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* **68**, 167–182 (2003).
3. Krachler, M., Mohl, C., Emons, H., Shotyk, W. Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **57**, 1277–1289 (2002).
4. Ammann, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): A versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry* **42**, 419–427 (2007).
5. Oremland, R. S., Stolz, J. F. The ecology of arsenic. *Science* **300**, 939–944 (2003).
6. Hughes, M. F., Beck, B. D., Chen, Y., Ari, L. S., Thomas, D. J. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. *Toxicological Sciences* **123**, 305–332 (2011).
7. Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M. J., Bundschuh, J., Panaullah, G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment* **379**, 109–120 (2007).
8. Tlustoš, P., Goessler, W., Száková, J., Balík, J. Arsenic compounds in leaves and roots of radish grown in soil treated by arsenite, arsenate and dimethylarsinic acid. *Applied Organometallic Chemistry* **16**, 216–220 (2002).
9. Milani, R. F., Lima de Paiva, E., Peron, L. I., Morgano, M. A., Cadore, S. Arsenic species in herbal tea leaves and infusions determination by HPLC-ICP-MS. *LWT - Food Science and Technology* **98**, 606–612 (2018).
10. Mattusch, J., Wennrich, R., Schmidt, A.-C., Reisser, W. Determination of arsenic species in water, soils and plants. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **366**, 200–203 (2000).
11. Kowalska, J., Golimowski, J., Kazimierska, E. Determination of Total and Mobile Arsenic Content in Soils. *Electroanalysis* **13**, 872–875 (2001).
12. Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., Catalano, A. The Effects of Cadmium Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **17**, 1–24. (2020).
13. Rehkämper, M., Wombacher, F., Horner, T. J., Xue, Z.: Natural and Anthropogenic

- Cd Isotope Variations. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Advances in Isotope Geochemistry*. Baskaran M. (Ed.). Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, p. 125–154.
14. Kendüzler, E. Determination of Cadmium(II) in Water and Soil Samples after Preconcentration with a New Solid Phase Extractor. *Separation Science and Technology* **41**, 1645–1659 (2006).
 15. Baldantoni, D., Morra, L., Zaccardelli, M., Alfani, A. Cadmium accumulation in leaves of leafy vegetables. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **123**, 89–94 (2016).
 16. Prokop, Z. Cupr, P., Zlevorova-Zlamalikova, V., Komarek, J., Dusek L., Holubek, I. Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environmental Research* **91**, 119–126 (2003).
 17. Holm, P. E., Rootzé, H., Borggaard, O. K., Møberg, J. P., Christensen, T. H. Correlation of Cadmium Distribution Coefficients to Soil Characteristics. *Journal of Environmental Quality* **32**, 138–145 (2003).
 18. Vlček, V., Pohanka, M. Adsorption of Copper in Soil and its Dependence on Physical and Chemical Properties. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* **66**, 219–224 (2018).
 19. Voica, C. Nechita, C., Iordache, A. M., Roba, C., Zgavarogea, R., Ionete, R.E. ICP-MS Assessment of Essential and Toxic Trace Elements in Foodstuffs with Different Geographic Origins Available in Romanian Supermarkets. *Molecules* **26**, 1–15 (2021).
 20. Mantovi, P., Bonazzi, G., Maestri, E., Marmiroli, N. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil* **250**, 249–257 (2003).
 21. Mattiello, A., Novello, N., Cornu, J.-Y., Babst-Kostecka, A., Pošćić, F. Copper accumulation in five weed species commonly found in the understory vegetation of Mediterranean vineyards. *Environmental Pollution* **329**, 1–10 (2023).
 22. Brun, L. A., Maillet, J., Hinsinger, P., Pépin, M. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environmental Pollution* **111**, 293–302 (2001).
 23. Ballabio, C., Panagos, P., Lugato, E., Huang, J.-H., Orgiazzi, A., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Borrelli, P., Montanarella, L. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Science of The Total*

- Environment* **636**, 282–298 (2018).
24. Klein, C. B., Costa, M.: Nickel. In: *Handbook on the Toxicology of Metals: Volume II: Specific Metals*. Nordberg, G. F., Costa, M. (Ed.). London: Academic Press, 2022, p. 615–637.
 25. Bros, A. R. Isotopes of Nickel. *Industrial and Engineering Chemistry* **44**, 955–956 (1952).
 26. Wood, B. W.: Nickel. In: *Handbook of Plant Nutrition*. Barker, A. V., Pilbeam, D. J. (Ed). Boca Raton: CRC Press, 2015, p. 511–537.
 27. Dutta, M., Das, D. Recent developments in fluorescent sensors for trace-level determination of toxic-metal ions. *Trends in Analytical Chemistry* **32**, 113–132 (2012).
 28. Jakubus, M., Graczyk, M. Availability of Nickel in Soil Evaluated by Various Chemical Extractants and Plant Accumulation. *Agronomy* **10**, 1–16 (2020).
 29. Rooney, C. P., Zhao, F.-J., McGrath, S. P. Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution* **145**, 596–605 (2007).
 30. Adriano, D. C.: Lead. In: *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Adriano, D. C. (Ed). New York: Springer, 2001, p. 349–410.
 31. Vile, M. A., Wieder, R. K., Novák, M. 200 Years of Pb Deposition throughout the Czech Republic: Patterns and Sources. *Environmental Science & Technology* **34**, 12–21 (2000).
 32. Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Muñoz, M., Dumat, C. Foliar Lead Uptake by Lettuce Exposed to Atmospheric Fallouts. *Environmental Science & Technology* **44**, 1036–1042 (2010).
 33. Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Chrástný, V. Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils-tracers of lead origin. *Journal of Geochemical Exploration* **88**, 130–133 (2005).
 34. Finžgar, N., Leštan, D. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere* **66**, 824–832 (2006).
 35. Ash, C., Tejnecký, V., Šebek, O., Houška, J., Chala, A. T., Drahot, P., Drábek, O. Redistribution of cadmium and lead fractions in contaminated soil samples due to experimental leaching. *Geoderma* **241–242**, 126–135 (2015).
 36. Valdes, M. C., Moreira, M., Foriel, J., Moynier, F. The nature of Earth's building

- blocks as revealed by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **394**, 135–145 (2014).
37. Melcrová, A., Pokorna, S., Pullanchery, S., Kohagen, M., Jurkiewicz, P., Hof, M., Jungwirth, P., Cremer, P. S., Cwiklik, L. The complex nature of calcium cation interactions with phospholipid bilayers. *Scientific Reports* **6**, 1–12 (2016).
 38. Tůma, J., Skalický, M., Tůmová, L., Bláhová, P., Rosůlková, M. Potassium, magnesium and calcium content in individual parts of *Phaseolus vulgaris* L. plant as related to potassium and magnesium nutrition. *Plant Soil and Environment* **50**, 18–26 (2004).
 39. Storey, R., Leigh, R. A. Processes Modulating Calcium Distribution in Citrus Leaves. An Investigation Using X-Ray Microanalysis with Strontium as a Tracer. *Plant Physiology* **136**, 3838–3848 (2004).
 40. Zbiral, J. Determination of plant-available micronutrients by the Mehlich 3 soil extractant - a proposal of critical values. *Plant Soil and Environment* **62**, 527–531 (2016).
 41. Lemos, S. G., Nogueira, A. R. A., Torre-neto, A., Parra, A., Alonso, J. Soil Calcium and pH Monitoring Sensor System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**, 4658–4663 (2007).
 42. Chen, H., Savage, P. S., Teng, F.-Z., Helz, R. T., Moynier, F. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **369–370**, 34–42 (2013).
 43. Berg, J. M., Shi, Y. The Galvanization of Biology: A Growing Appreciation for the Roles of Zinc. *Science (1979)* **271**, 1081–1085 (1996).
 44. Bostick, B. C., Hansel, C. M., La Force, M. J., Fendorf, S. Seasonal Fluctuations in Zinc Speciation within a Contaminated Wetland. *Environmental Science & Technology* **35**, 3823–3829 (2001).
 45. Filgueiras, A. V., Capelo, J. L., Lavilla, I., Bendicho, C. Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* **53**, (2000).
 46. Todeschini, V., Lingua, G., D'Agostino, G., Carniato, F., Roccotiello, E., Berta, G. Effects of high zinc concentration on poplar leaves: A morphological and biochemical study. *Environmental and Experimental Botany* **71**, 50–56 (2011).
 47. Casado, M., Anawar, H. M., Garcia-Sanchez, A., Santa Regina, I. Cadmium and zinc

- in polluted mining soils and uptake by plants (El Losar mine, Spain). *International Journal of Environment and Pollution* **33**, 146–159 (2008).
48. Friedecký, D., Lemr, K. Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klinická biochemie a metabolismus* **20**, 152–157 (2012).
 49. De Hoffmann, E., Stroobant, V.: *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3rd ed. England, John Wiley & Sons Ltd. 2007.
 50. Tyler, G., Yvon, J. ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. *ICP Optical Emission Spectroscopy Technical Note*, 5. (1995).
 51. Taylor, H. E.: *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques*. California, Academic Press 2000.
 52. Makonnen, Y., Beauchemin, D.: The inductively coupled plasma as a source for optical emission spectrometry and mass spectrometry. In: *Sample Introduction Systems in ICP-MS and ICP-OES*. Beauchemin, D. (Ed). Elsevier, 2020, p. 1–55.
 53. Becker, S.: *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. England, John Wiley & Sons 2008, p. 29.
 54. March, R. E., Todd, J. F. J. Radio frequency quadrupole technology: Evolution and contributions to mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **377**, 316–328 (2014).
 55. Dams, R. F. J., Goossens, J., Moens, L. Spectral and Non-Spectral Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. *Mikrochimica Acta* **119**, 277–286 (1995).
 56. Vanhoe, H., Goossens, J., Moens, L., Dams, R. Spectral Interferences Encountered in the Analysis of Biological by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9**, 177–185 (1994).
 57. Bettinelli, M., Baffi, C., Beone, G. M., Spezia, S. Soils and Sediments Analysis by Spectroscopic Techniques Part II: Determination of Trace Elements by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* **21**, 60–70 (2000).
 58. Duffus, J. H. 'Heavy metals' - a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **74**, 793–807 (2002).
 59. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Experientia Supplementum* **101**, 133–164 (2012).
 60. Angelovičová, L., Fazekašová, D. Contamination of the Soil and Water Environment by Heavy Metals in the Former Mining Area of Rudňany (Slovakia). *Soil & Water Research* **9**, 18–24 (2014).

61. Oliva, S. R., Espinosa, A. J. F. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchemical Journal* **86**, 131–139 (2007).
62. Sawidis, T., Breuste, J., Mitrovic, M., Pavlovic, P., Tsigaridas, K. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. *Environmental Pollution* **159**, 3560–3570 (2011).
63. Pavlíčková, J., Zbiral, J., Čižmárová, E., Kubáň, V. Comparison of aqua regia and HNO₃-H₂O₂ procedures for extraction of Tl and some other elements from soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **376**, 118–125 (2003).
64. Čechmánková, J. Šrámek, V., Sáňka, V., Drábek, O., Fadrhonsová, V., Skála, J. Porovnání metod pro stanovení přístupných a pseudototálních forem živin a prvků v lesních půdách. *Zprávy lesnického výzkumu* **66**, 115–125 (2021).
65. Vácha, R., Sáňka, M., Hauptman, I., Zimová, M., Čechmánková, J. Assessment of limit values of risk elements and persistent organic pollutants in soil for Czech legislation. *Plant, Soil and Environment* **60**, 191–197 (2014).
66. Weissmannová, D., Chovanec, P. Heavy metal Contaminations of Urban soils in Ostrava, Czech Republic: Assessment of Metal Pollution and using Principal Component Analysis. *International Journal of Environmental Research* **9**, 683–696 (2015).
67. Peña-Icart, M., Villanueva Tagle, M. E., Alonso-Hernández, C., Rofríguez Hernández, J., Behar, M., Pomares Alfonso, M. S. Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO₃-H₂O₂-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments. *Marine Environmental Research* **72**, 60–66 (2011).
68. Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta* **462**, 59–72 (2002).
69. Conesa, H. M., Schulin, R. The Cartagena-La Unión mining district (SE Spain): A review of environmental problems and emerging phytoremediation solutions after fifteen years research. *Journal of Environmental Monitoring* **12**, 1225–1233 (2010).

PRÍLOHA

Tab. P.1 – prehľad analyzovaných vzoriek listov

Tab. P.2 – prehľad analyzovaných vzoriek pôd

Tab. P.3 – prehľad analyzovaných vzoriek listov a výsledné koncentrácie vápnika, niklu, medi a zinku

Tab. P.4 – prehľad analyzovaných vzoriek listov a výsledné koncentrácie arzénu, kadmia a olova

Tab. P.5 – prehľad analyzovaných vzoriek pôd a výsledných koncentrácií vápnika, niklu, medi a zinku

Tab. P.6 – prehľad analyzovaných vzoriek pôd a výsledné koncentrácie arzénu, kadmia a olova

Tab. P.1 – prehľad analyzovaných vzoriek listov

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny*	Názov vzorky	Lokalita	Stručný popis lokality
1/1	2019-CP-L01	ČR	dub zimný	Chomutov	listnatý les, prevaha buk, dub
1/2	2019-CP-L02	ČR	buk lesný	Chomutov	listnatý les, prevaha buk, dub
1/3	2019-CP-L03	ČR	javor horský	Chomutov	listnatý les, prevaha buk, dub
1/4	2019-CP-L04	ČR	dub zimný	Chomutov	listnatý les, prevaha buk, dub
1/5	2019-CP-L05	ČR	dub zimný	Chomutov	listnatý les, prevaha buk, dub
1/6	2019-CP-L06	ČR	dub zimný	Chomutov	listnatý les, prevaha buk, dub
1/7	2019-CO-L01	ČR	dub zimný	Teplice	listnatý les – neďaleko vápenky
1/8	2019-CO-L02	ČR	javor poľný	Teplice	listnatý les – neďaleko vápenky
1/9	2019-CO-L03	ČR	breza biela	Teplice	listnatý les – neďaleko vápenky
1/10	2019-CO-L04	ČR	breza biela	Teplice	listnatý les – neďaleko vápenky
1/11	2019-CO-L05	ČR	buk lesný	Teplice	listnatý les – neďaleko vápenky
2/1	2019-CO-L06	ČR	dub zimný	Teplice	listnatý les – neďaleko vápenky
2/2	2019-CQ-L01a	ČR	javor horský	Most	mladý/zmiešaný les
2/3	2019-CQ-L01b	ČR	dub zimný	Most	mladý/zmiešaný les
2/4	2019-CQ-L02	ČR	javor horský	Most	mladý/zmiešaný les
2/5	2019-CQ-L03	ČR	hrab obyčajný	Most	mladý/zmiešaný les
2/6	2019-CQ-L04	ČR	javor horský	Most	mladý/zmiešaný les
2/7	2019-CQ-L05	ČR	javor horský	Most	mladý/zmiešaný les
2/8	2019-CS-L02	ČR	jarabina vtáčia	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
2/9	2019-CS-L03	ČR	breza previsnutá	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
2/10	2019-CS-L04	ČR	dub letný	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
2/11	2019-CS-L05	ČR	breza previsnutá	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
3/1	2019-CS-L06	ČR	dub letný	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
3/2	2019-CT-L01	ČR	breza plstnatá	Krušné hory	zmieš. ihličnatý, prechod na listnatý les
3/3	2019-CT-L02	ČR	javor horský	Krušné hory	zmieš. ihličnatý, prechod na listnatý les
3/4	2019-CT-L03	ČR	lipa malolistá	Krušné hory	zmieš. ihličnatý, prechod na listnatý les
3/5	2019-CT-L04	ČR	javor horský	Krušné hory	zmieš. ihličnatý, prechod na listnatý les
3/6	2018-BA-L01	BE	breza plstnatá	Antwerpen	mestský školský areál
3/7	2018-BA-L02	BE	dub letný	Antwerpen	mestský školský areál
3/8	2018-BA-L03	BE	hrab obyčajný	Antwerpen	mestský školský areál
3/9	2018-EJ-L01	ES	dub cezminový	Barcelona	Parc Natural de la Serra de Collserola
3/10	2018-EJ-L02	ES	dub cezminový	Barcelona	Parc Natural de la Serra de Collserola
3/11	2018-EJ-L03	ES	dub cezminový	Barcelona	Parc Natural de la Serra de Collserola
4/1	2018-PC-L02	PT	dub zimný	Coimbra	zmiešaný mestský les
4/2	2018-PC-L04	PT	brest	Coimbra	zmiešaný mestský les
4/3	2018-PC-L06	PT	platan	Coimbra	zmiešaný mestský les
4/4	2018-FS-L01	FR	hrab obyčajný	Wantzenau	opadavé stromy, lesná oblasť
4/5	2018-FS-L02	FR	javor horský	Wantzenau	opadavé stromy, lesná oblasť
4/6	2018-FS-L03	FR	buk lesný	Wantzenau	opadavé stromy, lesná oblasť
4/7	2018-FS-L05	FR	javor horský	Wantzenau	opadavé stromy, lesná oblasť
4/8	2018-FS-L07	FR	buk lesný	Wantzenau	opadavé stromy, lesná oblasť
4/9	2018-FS-L10	FR	lieska obyčajná	Wantzenau	opadavé stromy, lesná oblasť
4/10	2018-DC-L01	DE	buk lesný	Giessen	botanická záhrada, mesto
4/11	2018-DC-L03	DE	breza previsnutá	Giessen	školský areál s trávnatými porastmi
5/1	2018-DC-L04	DE	breza previsnutá	Giessen	školský areál s trávnatými porastmi
5/2	2018-EB-L01	EE	čremcha obyčajná	Kilingi-Nõmme	lesná oblasť
5/3	2018-EB-L02	EE	jelša sivá	Kilingi-Nõmme	lesná oblasť
5/4	2018-EB-L03	EE	topoľ osikový	Kilingi-Nõmme	lesná oblasť
5/5	2018-EB-L04	EE	javor mliečny	Kilingi-Nõmme	lesná oblasť
5/6	2018-EB-L07	EE	breza previsnutá	Kilingi-Nõmme	lesná oblasť
5/7	2018-EB-L08	EE	jarabina vtáčia	Kilingi-Nõmme	lesná oblasť
5/8	2018-PA-L01	PL	lipa malolistá	Sękocin Stary	zmiešaný les (borovica, hrab, dub, lipa)
5/9	2018-PA-L02	PL	dub letný	Sękocin Stary	zmiešaný les (borovica, hrab, dub, lipa)
5/10	2018-PA-L03	PL	hrab obyčajný	Sękocin Stary	zmiešaný les (borovica, hrab, dub, lipa)
5/11	2018-EI-L01	ES	dub cezminový	Barcelona	mestská lokalita (Sarria)
6/1	2018-EI-L02	ES	dub cezminový	Barcelona	mestská lokalita (Sarria)
6/2	2018-EI-L03	ES	dub cezminový	Barcelona	mestská lokalita (Sarria)
6/3	2018-NA-L01	NL	lipa veľkolistá	les Oosterhout	dubový les, ilovitá pôda, piesčité povrch
6/4	2018-NA-L02	NL	dub letný	les Oosterhout	dubový les, ilovitá pôda, piesčité povrch
6/5	2018-NA-L03	NL	buk lesný	les Oosterhout	dubový les, ilovitá pôda, piesčité povrch
6/6	2018-NB-L01	NL	breza previsnutá	Liesbos	dubový les, hlinitá pôda
6/7	2018-NB-L02	NL	dub letný	Liesbos	dubový les, hlinitá pôda
6/8	2018-NB-L03	NL	buk lesný	Liesbos	dubový les, hlinitá pôda
6/9	2019-CN-L01	ČR	lipa malolistá	Lechovice	lokalita pod kostolom
6/10	2019-CN-L02	ČR	breza plstnatá	Lechovice	lokalita pod kostolom
6/11	2019-CN-L03	ČR	vřba biela	Lechovice	lokalita pod kostolom
7/1	2018-EE-L01	ES	figovník obyčajný	Murcia (ťazba)	znečistenie kovmi (Pb, Al, Ag)
7/2	2018-EE-L02	ES	granátovník púnsky	Murcia (ťazba)	znečistenie kovmi (Pb, Al, Ag)
7/3	2018-EE-L03	ES	figovník obyčajný	Murcia (ťazba)	znečistenie kovmi (Pb, Al, Ag)
7/4	2018-EE-L04	ES	figovník obyčajný	Murcia (ťazba)	znečistenie kovmi (Pb, Al, Ag)

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny*	Názov vzorky	Lokalita	Stručný popis lokality
7/5	2018-HA-L01	HU	jaseň	Veszprém	Pannon Egyetem, centrum mesta
7/6	2018-HA-L02	HU	lipa	Veszprém	Pannon Egyetem, centrum mesta
7/7	2018-HA-L03	HU	topoľ	Veszprém	Pannon Egyetem, centrum mesta
7/8	2018-HB-L01	HU	dub	Balatonfüred	Kiserdő, mestský park
7/9	2018-HB-L02	HU	javor	Balatonfüred	Kiserdő, mestský park
7/10	2018-HB-L03	HU	gaštan	Balatonfüred	Kiserdő, mestský park
7/11	2018-BC-L01	BE	dub letný	Antwerpen	oblasť blízko hute (znečistenie)
8/1	2018-BC-L02	BE	breza previsnutá	Antwerpen	oblasť blízko hute (znečistenie)
8/2	2018-BC-L03	BE	topoľ čierny	Antwerpen	oblasť blízko hute (znečistenie)
8/3	2018-FL-L01	FI	breza biela	Olulu	mesto
8/4	2018-FL-L02	FI	čremcha obyčajná	Olulu	mesto
8/5	2018-FL-L03	FI	jeľša sivá	Olulu	mesto
8/6	2018-BB-L01	BE	buk lesný	Tremelo – Baal	vidiecka oblasť
8/7	2018-BB-L02	BE	breza previsnutá	Tremelo – Baal	vidiecka oblasť
8/8	2018-BB-L03	BE	dub letný	Tremelo – Baal	vidiecka oblasť

* ČR – Česká republika, BE – Belgicko, ES – Španielsko, PT – Portugalsko, FR – Francúzsko, DE – Nemecko, EE – Estónsko, PL – Poľsko, NL – Holandsko, HU – Maďarsko, FI – Fínsko

Tab. P.2 – prehľad analyzovaných vzoriek pôd

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny*	Lokalita	Stručný popis lokality
1/1	2018-CA-S01	ČR	Praha – Kobylisy	mestský les – listnaté a ihličnaté druhy
1/2	2018-CA-S02	ČR	Praha – Kobylisy	mestský les – listnaté a ihličnaté druhy
1/3	2018-CA-S03	ČR	Praha – Kobylisy	mestský les – listnaté a ihličnaté druhy
1/4	2018-CA-S04	ČR	Praha – Kobylisy	mestský les – listnaté a ihličnaté druhy
1/5	2018-CA-S05	ČR	Praha – Kobylisy	mestský les – listnaté a ihličnaté druhy
1/6	2018-CA-S06	ČR	Praha – Kobylisy	mestský les – listnaté a ihličnaté druhy
1/7	2018-CB-S01	ČR	Brno – Řečkovice	listnatý les, prevaha dubov
1/8	2018-CB-S02	ČR	Brno – Řečkovice	listnatý les, prevaha dubov
1/9	2018-CB-S03	ČR	Brno – Řečkovice	listnatý les, prevaha dubov
1/10	2018-CB-S04	ČR	Brno – Řečkovice	listnatý les, prevaha dubov
2/1	2018-CB-S05	ČR	Brno – Řečkovice	listnatý les, prevaha dubov
2/2	2018-CB-S06	ČR	Brno – Řečkovice	listnatý les, prevaha dubov
2/3	2018-CC-S01	ČR	Doubravice nad Svitavou	listnatý les, prevažne duby a buky
2/4	2018-CC-S02	ČR	Doubravice nad Svitavou	listnatý les, prevažne duby a buky
2/5	2018-CC-S03	ČR	Doubravice nad Svitavou	listnatý les, prevažne duby a buky
2/6	2018-CC-S04	ČR	Doubravice nad Svitavou	listnatý les, prevažne duby a buky
2/7	2018-CC-S05	ČR	Doubravice nad Svitavou	listnatý les, prevažne duby a buky
2/8	2018-CC-S06	ČR	Doubravice nad Svitavou	listnatý les, prevažne duby a buky
2/9	2018-CD-S01	ČR	Liberec – přehrada Harcov	zmieš. les – smrekový porast s list. podrastom
2/10	2018-CD-S02	ČR	Liberec – přehrada Harcov	zmieš. les – smrekový porast s list. podrastom
3/1	2018-CD-S03	ČR	Liberec – přehrada Harcov	zmieš. les – smrekový porast s list. podrastom
3/2	2018-CD-S04	ČR	Liberec – přehrada Harcov	zmieš. les – smrekový porast s list. podrastom
3/3	2018-CD-S05	ČR	Liberec – přehrada Harcov	zmieš. les – smrekový porast s list. podrastom
3/4	2018-CD-S06	ČR	Liberec – přehrada Harcov	zmieš. les – smrekový porast s list. podrastom
3/5	2018-CE-S01	ČR	Sýkořice – Dřevíč	listnatý les, prevaha dubov, bukov, hrabov
3/6	2018-CE-S02	ČR	Sýkořice – Dřevíč	listnatý les, prevaha dubov, bukov, hrabov
3/7	2018-CE-S03	ČR	Sýkořice – Dřevíč	listnatý les, prevaha dubov, bukov, hrabov
3/8	2018-CE-S04	ČR	Sýkořice – Dřevíč	listnatý les, prevaha dubov, bukov, hrabov
3/9	2018-CE-S05	ČR	Sýkořice – Dřevíč	listnatý les, prevaha dubov, bukov, hrabov
3/10	2018-CE-S06	ČR	Sýkořice – Dřevíč	listnatý les, prevaha dubov, bukov, hrabov
4/1	2018-CF-S01	ČR	Kladno – Dubí	listnatý les s prímiesou smrekovca a borovic
4/2	2018-CF-S02	ČR	Kladno – Dubí	listnatý les s prímiesou smrekovca a borovic
4/3	2018-CF-S03	ČR	Kladno – Dubí	listnatý les s prímiesou smrekovca a borovic
4/4	2018-CF-S04	ČR	Kladno – Dubí	listnatý les s prímiesou smrekovca a borovic
4/5	2018-CF-S05	ČR	Kladno – Dubí	listnatý les s prímiesou smrekovca a borovic
4/6	2018-CF-S06	ČR	Kladno – Dubí	listnatý les s prímiesou smrekovca a borovic
4/7	2018-CG-S01	ČR	Praha – Petřín	listnatý park, porasty jasmínu, javora horského
4/8	2018-CG-S02	ČR	Praha – Petřín	listnatý park, porasty jasmínu, javora horského
4/9	2018-CG-S03	ČR	Praha – Petřín	listnatý park, porasty jasmínu, javora horského
4/10	2018-CG-S04	ČR	Praha – Petřín	listnatý park, porasty jasmínu, javora horského
5/1	2018-CG-S05	ČR	Praha – Petřín	listnatý park, porasty jasmínu, javora horského
5/2	2018-CG-S06	ČR	Praha – Petřín	listnatý park, porasty jasmínu, javora horského
5/3	2018-CH-S01	ČR	Desná – Riedlova hrobka	listnatý les, od vyšších polôh smreký
5/4	2018-CH-S02	ČR	Desná – Riedlova hrobka	listnatý les, od vyšších polôh smreký
5/5	2018-CH-S03	ČR	Desná – Riedlova hrobka	listnatý les, od vyšších polôh smreký
5/6	2018-CH-S04	ČR	Desná – Riedlova hrobka	listnatý les, od vyšších polôh smreký
5/7	2018-CH-S05	ČR	Desná – Riedlova hrobka	listnatý les, od vyšších polôh smreký
5/8	2018-CH-S06	ČR	Desná – Riedlova hrobka	listnatý les, od vyšších polôh smreký

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny*	Lokalita	Stručný popis lokality
5/9	2018-CI-S01	ČR	Krompach	listnatý až zmiešaný les
5/10	2018-CI-S02	ČR	Krompach	listnatý až zmiešaný les
6/1	2018-CI-S03	ČR	Krompach	listnatý až zmiešaný les
6/2	2018-CI-S04	ČR	Krompach	listnatý až zmiešaný les
6/3	2018-CI-S05	ČR	Krompach	listnatý až zmiešaný les
6/4	2018-CJ-S01	ČR	Kokořínsko – Truskavna	listnatý les, miestami smrek, lipy, duby, buky
6/5	2018-CJ-S02	ČR	Kokořínsko – Truskavna	listnatý les, miestami smrek, lipy, duby, buky
6/6	2018-CJ-S03	ČR	Kokořínsko – Truskavna	listnatý les, miestami smrek, lipy, duby, buky
6/7	2018-CJ-S04	ČR	Kokořínsko – Truskavna	listnatý les, miestami smrek, lipy, duby, buky
6/8	2018-CJ-S05	ČR	Kokořínsko – Truskavna	listnatý les, miestami smrek, lipy, duby, buky
6/9	2018-CJ-S06	ČR	Kokořínsko – Truskavna	listnatý les, miestami smrek, lipy, duby, buky
6/10	2018-CK-S01	ČR	Bohumín – Skřečoh	listnatý les, prevaha bukov, líp, miestami ihličnany
7/1	2018-CK-S02	ČR	Bohumín – Skřečoh	listnatý les, prevaha bukov, líp, miestami ihličnany
7/2	2018-CK-S03	ČR	Bohumín – Skřečoh	listnatý les, prevaha bukov, líp, miestami ihličnany
7/3	2018-CK-S04	ČR	Bohumín – Skřečoh	listnatý les, prevaha bukov, líp, miestami ihličnany
7/4	2018-CK-S05	ČR	Bohumín – Skřečoh	listnatý les, prevaha bukov, líp, miestami ihličnany
7/5	2018-CK-S06	ČR	Bohumín – Skřečoh	listnatý les, prevaha bukov, líp, miestami ihličnany
7/6	2018-CL-S01	ČR	Ostrava	listnatý les s prevahou javorov, lieska, dub, jaseň
7/7	2018-CL-S02	ČR	Ostrava	listnatý les s prevahou javorov, lieska, dub, jaseň
7/8	2018-CL-S03	ČR	Ostrava	listnatý les s prevahou javorov, lieska, dub, jaseň
7/9	2018-CL-S04	ČR	Ostrava	listnatý les s prevahou javorov, lieska, dub, jaseň
7/10	2018-CL-S05	ČR	Ostrava	listnatý les s prevahou javorov, lieska, dub, jaseň
8/1	2018-CL-S06	ČR	Ostrava	listnatý les s prevahou javorov, lieska, dub, jaseň
8/2	2018-CM-S01	ČR	Vysoká	listnatý les, rozvoľnený vytínaním
8/3	2018-CM-S02	ČR	Vysoká	listnatý les, rozvoľnený vytínaním
8/4	2018-CM-S03	ČR	Vysoká	listnatý les, rozvoľnený vytínaním
8/5	2018-CM-S04	ČR	Vysoká	listnatý les, rozvoľnený vytínaním
8/6	2018-CM-S05	ČR	Vysoká	listnatý les, rozvoľnený vytínaním
8/7	2018-CM-S06	ČR	Vysoká	listnatý les, rozvoľnený vytínaním
8/8	2019-CN-S01	ČR	Lechovice	lokalita pod kostolom
8/9	2019-CN-S02	ČR	Lechovice	lokalita pod kostolom
8/10	2019-CN-S03	ČR	Lechovice	lokalita pod kostolom
9/1	2019-CN-S04	ČR	Lechovice	lokalita pod kostolom
9/2	2019-CN-S05	ČR	Lechovice	lokalita pod kostolom
9/3	2019-CN-S06	ČR	Lechovice	lokalita pod kostolom
9/4	2019-CO-S01	ČR	Teplíce – Stříbrný rybník	listnatý les, neďaleko malej vápenky
9/5	2019-CO-S02	ČR	Teplíce – Stříbrný rybník	listnatý les, neďaleko malej vápenky
9/6	2019-CO-S03	ČR	Teplíce – Stříbrný rybník	listnatý les, neďaleko malej vápenky
9/7	2019-CO-S04	ČR	Teplíce – Stříbrný rybník	listnatý les, neďaleko malej vápenky
9/8	2019-CO-S05	ČR	Teplíce – Stříbrný rybník	listnatý les, neďaleko malej vápenky
9/9	2019-CO-S06	ČR	Teplíce – Stříbrný rybník	listnatý les, neďaleko malej vápenky
9/10	2019-CP-S01	ČR	Chomutov – Bezručovo údolí	listnatý les, prechádza na zmiešaný
10/1	2019-CP-S02	ČR	Chomutov – Bezručovo údolí	listnatý les, prechádza na zmiešaný
10/2	2019-CP-S03	ČR	Chomutov – Bezručovo údolí	listnatý les, prechádza na zmiešaný
10/3	2019-CP-S04	ČR	Chomutov – Bezručovo údolí	listnatý les, prechádza na zmiešaný
10/4	2019-CP-S05	ČR	Chomutov – Bezručovo údolí	listnatý les, prechádza na zmiešaný
10/5	2019-CP-S06	ČR	Chomutov – Bezručovo údolí	listnatý les, prechádza na zmiešaný
10/6	2019-CQ-S01	ČR	Most	mladý/zmiešaný les
10/7	2019-CQ-S02	ČR	Most	mladý/zmiešaný les
10/8	2019-CQ-S03	ČR	Most	mladý/zmiešaný les
10/9	2019-CQ-S04	ČR	Most	mladý/zmiešaný les
10/10	2019-CQ-S05	ČR	Most	mladý/zmiešaný les
11/1	2019-CQ-S06	ČR	Most	mladý/zmiešaný les
11/2	2019-CS-S01	ČR	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
11/3	2019-CS-S02	ČR	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
11/4	2019-CS-S03	ČR	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
11/5	2019-CS-S04	ČR	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
11/6	2019-CS-S05	ČR	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
11/7	2019-CS-S06	ČR	ter. stanica Ruda	zmiešaný les, prechod na rašelinisko
11/8	2019-CT-S01a	ČR	Krušné hory	zmiešaný ihličnatý, prechod na listnatý les
11/9	2019-CT-S01b	ČR	Krušné hory	zmiešaný ihličnatý, prechod na listnatý les
11/10	2019-CT-S02	ČR	Krušné hory	zmiešaný ihličnatý, prechod na listnatý les
12/1	2019-CT-S03	ČR	Krušné hory	zmiešaný ihličnatý, prechod na listnatý les
12/2	2019-CT-S04	ČR	Krušné hory	zmiešaný ihličnatý, prechod na listnatý les
12/3	2018-BA-S01	BE	Antwerpen	mestská školská oblasť
12/4	2018-BA-S02	BE	Antwerpen	mestská školská oblasť
12/5	2018-BA-S03	BE	Antwerpen	mestská školská oblasť
12/6	2018-BB-S01	BE	Tremelo – Baal	vidiecka oblasť
12/7	2018-BB-S02	BE	Tremelo – Baal	vidiecka oblasť
12/8	2018-BB-S03	BE	Tremelo – Baal	vidiecka oblasť
12/9	2018-FL-S01	FI	Olulu	mestská oblasť
12/10	2018-FL-S02	FI	Olulu	mestská oblasť
13/1	2018-FL-S03	FI	Olulu	mestská oblasť

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny*	Lokalita	Stručný popis lokality
13/2	2018-EE-S01	ES	Murcia (ťažba)	znečistenie kovmi (Pb, Al, Ag)
13/3	2018-EE-S02	ES	Murcia (ťažba)	znečistenie kovmi (Pb, Al, Ag)
13/4	2018-EE-S03	ES	Murcia (ťažba)	znečistenie kovmi (Pb, Al, Ag)
13/5	2018-HC-S01	HU	Szentgál	lesná oblasť
13/6	2018-HC-S02	HU	Szentgál	lesná oblasť
13/7	2018-HC-S03	HU	Szentgál	lesná oblasť
13/8	2018-HD-S01	HU	Vilma-puszta	lesná oblasť
13/9	2018-HD-S02	HU	Vilma-puszta	lesná oblasť
13/10	2018-HD-S03	HU	Vilma-puszta	lesná oblasť
14/1	2018-ED-S01	ES	Murcia	mestská časť znečistená chemickým priemyslom
14/2	2018-ED-S02	ES	Murcia	mestská časť znečistená chemickým priemyslom
14/3	2018-ED-S03	ES	Murcia	mestská časť znečistená chemickým priemyslom
14/4	2018-PC-S01	PT	Coimbra	zmiešaný mestský les
14/5	2018-PC-S02	PT	Coimbra	zmiešaný mestský les
14/6	2018-PC-S03	PT	Coimbra	zmiešaný mestský les
14/7	2018-PC-S04	PT	Coimbra	zmiešaný mestský les
14/8	2018-PC-S05	PT	Coimbra	zmiešaný mestský les
14/9	2018-SA-S01	SE	Malmö – Pildammsparken	mestský park
14/10	2018-SA-S02	SE	Malmö – Pildammsparken	mestský park
15/1	2018-SA-S03	SE	Malmö – Pildammsparken	mestský park
15/2	2018-SC-S01	SE	Helsingborg – Jordbodalen	mestská časť
15/3	2018-SC-S02	SE	Helsingborg – Jordbodalen	mestská časť
15/4	2018-SC-S03	SE	Helsingborg – Jordbodalen	mestská časť
15/5	2018-SD-S01	SE	Småryd	prírodná rezervácia
15/6	2018-SD-S02	SE	Småryd	prírodná rezervácia
15/7	2018-SD-S03	SE	Småryd	prírodná rezervácia
15/8	2018-SG-S01	SE	Southern Gotland	listnatý les (dub, jaseň, lieska) s lúkami a parkmi
15/9	2018-SG-S02	SE	Southern Gotland	listnatý les (dub, jaseň, lieska) s lúkami a parkmi
15/10	2018-SG-S03	SE	Southern Gotland	listnatý les (dub, jaseň, lieska) s lúkami a parkmi
16/1	2018-SG-S04	SE	Southern Gotland	listnatý les (dub, jaseň, lieska) s lúkami a parkmi
16/2	2018-NA-S01	NL	Oosterhout	dubový les, ílovitá pôda, piesčité povrch
16/3	2018-NA-S02	NL	Oosterhout	dubový les, ílovitá pôda, piesčité povrch
16/4	2018-NB-S01	NL	Liesbos	dubový les, hlinitá pôda
16/5	2018-NB-S02	NL	Liesbos	dubový les, hlinitá pôda
16/6	2018-EK-S01	ES	Sagunto	pomarančové plantáže
16/7	2018-EK-S02	ES	Sagunto	pomarančové plantáže
16/8	2018-EK-S03	ES	Sagunto	pomarančové plantáže
16/9	2018-EC-S01	ES	Sierra Nevada	dubový les
16/10	2018-EC-S02	ES	Sierra Nevada	dubový les
17/1	2018-EC-S03	ES	Sierra Nevada	dubový les
17/2	2018-EG-S01	ES	Murcia (prírodná)	lesná oblasť
17/3	2018-EG-S02	ES	Murcia (prírodná)	lesná oblasť
17/4	2018-EG-S03	ES	Murcia (prírodná)	lesná oblasť
17/5	2018-FA-S13	FI	Tortila	znečistená mestská oblasť, hut' na ťažbu Cu, Ni
17/6	2018-FA-S14	FI	Tortila	znečistená mestská oblasť, hut' na ťažbu Cu, Ni
17/7	2018-FA-S15	FI	Tortila	znečistená mestská oblasť, hut' na ťažbu Cu, Ni
17/8	2018-FE-S22	FI	Tehdas	znečistená mestská oblasť, hut' na ťažbu Cu, Ni
17/9	2018-FE-S23	FI	Tehdas	znečistená mestská oblasť, hut' na ťažbu Cu, Ni
17/10	2018-FE-S24	FI	Tehdas	znečistená mestská oblasť, hut' na ťažbu Cu, Ni

* ČR – Česká republika, BE – Belgicko, FI – Fínsko, ES – Španielsko, HU – Maďarsko, PT – Portugalsko, SE – Švédsko, NL – Holandsko

Tab. P.3 – prehľad analyzovaných vzoriek listov a výsledné koncentrácie vápnika, niklu, medi a zinku

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(Ca) mg g ⁻¹	c(Ni) µg g ⁻¹	c(Cu) µg g ⁻¹	c(Zn) µg g ⁻¹
1/1	2019-CP-L01	ČR	3,141 ± 0,039	1,340 ± 0,024	8,167 ± 0,139	20,15 ± 0,48
1/2	2019-CP-L02	ČR	2,561 ± 0,023	3,505 ± 0,012	7,245 ± 0,057	24,72 ± 0,08
1/3	2019-CP-L03	ČR	5,276 ± 0,030	4,716 ± 0,059	6,537 ± 0,104	36,87 ± 0,54
1/4	2019-CP-L04	ČR	1,944 ± 0,022	1,688 ± 0,023	11,53 ± 0,12	20,87 ± 0,09
1/5	2019-CP-L05	ČR	0,976 ± 0,010	1,205 ± 0,018	8,198 ± 0,056	24,07 ± 0,25
1/6	2019-CP-L06	ČR	1,768 ± 0,022	2,180 ± 0,020	9,476 ± 0,054	22,72 ± 0,21
1/7	2019-CO-L01	ČR	2,697 ± 0,015	3,406 ± 0,035	9,232 ± 0,052	26,73 ± 0,45
1/8	2019-CO-L02	ČR	5,295 ± 0,072	1,497 ± 0,014	11,03 ± 0,15	41,57 ± 0,71
1/9	2019-CO-L03	ČR	3,167 ± 0,065	2,290 ± 0,003	4,602 ± 0,031	89,07 ± 1,31
1/10	2019-CO-L04	ČR	5,992 ± 0,136	4,605 ± 0,010	7,040 ± 0,024	203,6 ± 1,2
1/11	2019-CO-L05	ČR	3,090 ± 0,039	1,279 ± 0,014	9,569 ± 0,184	31,66 ± 0,11
2/1	2019-CO-L06	ČR	2,319 ± 0,026	2,374 ± 0,054	7,896 ± 0,054	25,04 ± 0,17

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(Ca) mg g ⁻¹	c(Ni) μg g ⁻¹	c(Cu) μg g ⁻¹	c(Zn) μg g ⁻¹
2/2	2019-CQ-L01a	ČR	3,714 ± 0,408	1,584 ± 0,178	8,970 ± 0,955	33,36 ± 3,44
2/3	2019-CQ-L01b	ČR	3,544 ± 0,036	2,409 ± 0,008	7,158 ± 0,178	22,38 ± 0,15
2/4	2019-CQ-L02	ČR	5,192 ± 0,047	1,705 ± 0,019	11,33 ± 0,35	43,78 ± 0,25
2/5	2019-CQ-L03	ČR	7,047 ± 0,112	1,935 ± 0,015	8,384 ± 0,047	25,79 ± 0,29
2/6	2019-CQ-L04	ČR	5,089 ± 0,035	1,166 ± 0,022	7,328 ± 0,158	31,21 ± 0,60
2/7	2019-CQ-L05	ČR	3,650 ± 0,066	1,621 ± 0,029	10,43 ± 0,08	45,39 ± 0,46
2/8	2019-CS-L02	ČR	3,455 ± 0,043	0,748 ± 0,011	3,349 ± 0,011	14,34 ± 0,11
2/9	2019-CS-L03	ČR	5,684 ± 0,039	2,059 ± 0,009	4,889 ± 0,017	165,4 ± 0,2
2/10	2019-CS-L04	ČR	4,253 ± 0,034	4,288 ± 0,053	12,81 ± 0,12	38,15 ± 0,78
2/11	2019-CS-L05	ČR	5,980 ± 0,115	3,680 ± 0,067	4,759 ± 0,081	210,6 ± 2,6
3/1	2019-CS-L06	ČR	4,709 ± 0,059	4,505 ± 0,031	14,13 ± 0,03	33,98 ± 0,12
3/2	2019-CT-L01	ČR	2,858 ± 0,006	1,815 ± 0,037	6,031 ± 0,082	210,0 ± 2,1
3/3	2019-CT-L02	ČR	5,171 ± 0,047	2,199 ± 0,020	5,883 ± 0,053	32,97 ± 0,63
3/4	2019-CT-L03	ČR	5,933 ± 0,047	1,500 ± 0,014	5,184 ± 0,047	20,30 ± 0,14
3/5	2019-CT-L04	ČR	6,053 ± 0,048	3,051 ± 0,045	8,534 ± 0,184	69,62 ± 0,71
3/6	2018-BA-L01	BE	8,511 ± 0,463	1,249 ± 0,078	5,687 ± 0,477	207,7 ± 13,4
3/7	2018-BA-L02	BE	5,439 ± 0,049	1,396 ± 0,013	10,55 ± 0,17	27,59 ± 0,34
3/8	2018-BA-L03	BE	6,853 ± 0,202	1,445 ± 0,029	10,50 ± 0,19	37,85 ± 0,77
3/9	2018-EJ-L01	ES	9,829 ± 0,067	1,946 ± 0,035	6,127 ± 0,139	36,06 ± 0,57
3/10	2018-EJ-L02	ES	3,499 ± 0,044	3,539 ± 0,016	7,638 ± 0,164	18,77 ± 0,17
3/11	2018-EJ-L03	ES	3,539 ± 0,044	3,148 ± 0,061	4,816 ± 0,087	17,82 ± 0,14
4/1	2018-PC-L02	PT	1,746 ± 0,022	4,455 ± 0,066	20,59 ± 0,47	47,78 ± 0,70
4/2	2018-PC-L04	PT	6,188 ± 0,042	0,377 ± 0,007	4,748 ± 0,070	23,89 ± 0,30
4/3	2018-PC-L06	PT	9,890 ± 0,190	0,902 ± 0,025	10,34 ± 0,22	51,88 ± 0,29
4/4	2018-FS-L01	FR	18,09 ± 0,41	0,738 ± 0,008	14,13 ± 0,11	84,16 ± 0,76
4/5	2018-FS-L02	FR	5,043 ± 0,080	0,786 ± 0,017	11,42 ± 0,21	31,21 ± 0,78
4/6	2018-FS-L03	FR	4,843 ± 0,055	1,237 ± 0,004	11,50 ± 0,03	29,77 ± 0,57
4/7	2018-FS-L05	FR	3,216 ± 0,044	0,849 ± 0,018	10,49 ± 0,02	50,45 ± 0,46
4/8	2018-FS-L07	FR	5,649 ± 1,210	0,755 ± 0,181	13,31 ± 2,76	32,50 ± 7,11
4/9	2018-FS-L10	FR	9,360 ± 0,159	1,409 ± 0,022	9,501 ± 0,205	22,51 ± 0,18
4/10	2018-DC-L01	DE	5,395 ± 0,165	2,502 ± 0,048	7,889 ± 0,215	22,52 ± 0,59
4/11	2018-DC-L03	DE	9,035 ± 0,061	5,054 ± 0,017	4,607 ± 0,037	292,3 ± 0,7
5/1	2018-DC-L04	DE	10,89 ± 0,12	1,606 ± 0,020	5,885 ± 0,100	177,8 ± 3,2
5/2	2018-EB-L01	EE	4,369 ± 0,134	0,158 ± 0,005	2,596 ± 0,044	18,32 ± 0,12
5/3	2018-EB-L02	EE	5,237 ± 0,012	1,303 ± 0,018	13,64 ± 0,08	41,34 ± 0,70
5/4	2018-EB-L03	EE	8,265 ± 0,037	0,756 ± 0,012	9,950 ± 0,056	57,38 ± 0,20
5/5	2018-EB-L04	EE	3,565 ± 0,053	0,449 ± 0,003	4,242 ± 0,038	13,39 ± 0,14
5/6	2018-EB-L07	EE	4,760 ± 0,065	1,638 ± 0,026	4,925 ± 0,056	99,08 ± 0,22
5/7	2018-EB-L08	EE	5,269 ± 0,096	0,554 ± 0,017	10,59 ± 0,13	14,40 ± 0,23
5/8	2018-PA-L01	PL	4,498 ± 0,066	2,475 ± 0,020	9,087 ± 0,134	17,03 ± 0,21
5/9	2018-PA-L02	PL	2,390 ± 0,005	1,581 ± 0,013	5,914 ± 0,040	13,87 ± 0,09
5/10	2018-PA-L03	PL	3,137 ± 0,043	2,623 ± 0,030	8,140 ± 0,083	24,42 ± 0,19
5/11	2018-EI-L01	ES	4,652 ± 0,042	0,525 ± 0,021	4,927 ± 0,112	14,89 ± 0,32
6/1	2018-EI-L02	ES	6,376 ± 0,108	0,749 ± 0,016	6,246 ± 0,050	15,27 ± 0,22
6/2	2018-EI-L03	ES	7,031 ± 0,104	0,435 ± 0,015	4,736 ± 0,027	15,40 ± 0,17
6/3	2018-NA-L01	NL	8,244 ± 0,093	1,564 ± 0,028	7,378 ± 0,142	18,97 ± 0,19
6/4	2018-NA-L02	NL	4,202 ± 0,024	0,843 ± 0,003	9,984 ± 0,170	21,61 ± 0,12
6/5	2018-NA-L03	NL	5,605 ± 0,013	3,367 ± 0,031	8,623 ± 0,303	36,83 ± 0,25
6/6	2018-NB-L01	NL	2,454 ± 0,017	1,746 ± 0,026	5,714 ± 0,104	120,9 ± 1,8
6/7	2018-NB-L02	NL	2,713 ± 0,015	1,050 ± 0,017	10,49 ± 0,30	25,65 ± 0,29
6/8	2018-NB-L03	NL	3,014 ± 0,058	2,177 ± 0,049	8,152 ± 0,102	24,87 ± 0,31
6/9	2019-CN-L01	ČR	2,644 ± 0,018	1,680 ± 0,021	10,82 ± 0,11	35,44 ± 0,24
6/10	2019-CN-L02	ČR	5,872 ± 0,073	5,144 ± 0,047	16,30 ± 0,20	145,3 ± 1,3
6/11	2019-CN-L03	ČR	8,385 ± 0,323	8,588 ± 0,389	13,71 ± 0,44	74,69 ± 2,79
7/1	2018-EE-L01	ES	14,76 ± 0,10	0,677 ± 0,013	3,644 ± 0,029	65,4 ± 0,74
7/2	2018-EE-L02	ES	6,871 ± 0,101	0,346 ± 0,002	4,491 ± 0,076	18,11 ± 0,39
7/3	2018-EE-L03	ES	12,58 ± 0,14	0,891 ± 0,020	3,853 ± 0,026	99,47 ± 0,68
7/4	2018-EE-L04	ES	5,147 ± 0,029	0,407 ± 0,005	8,822 ± 0,130	48,98 ± 0,50
7/5	2018-HA-L01	HU	11,56 ± 0,09	0,441 ± 0,011	5,758 ± 0,098	18,59 ± 0,40
7/6	2018-HA-L02	HU	12,30 ± 0,13	0,515 ± 0,005	11,02 ± 0,15	16,90 ± 0,10
7/7	2018-HA-L03	HU	16,64 ± 0,15	1,079 ± 0,035	7,386 ± 0,033	199,0 ± 1,1
7/8	2018-HB-L01	HU	8,156 ± 0,055	1,785 ± 0,006	7,836 ± 0,453	18,74 ± 0,21
7/9	2018-HB-L02	HU	10,93 ± 0,11	0,604 ± 0,013	14,40 ± 0,42	33,48 ± 0,27
7/10	2018-HB-L03	HU	9,399 ± 0,085	0,562 ± 0,020	41,44 ± 0,19	15,47 ± 0,02
7/11	2018-BC-L01	BE	6,313 ± 0,157	4,313 ± 0,054	27,79 ± 0,38	120,3 ± 1,0
8/1	2018-BC-L02	BE	4,184 ± 0,109	10,24 ± 0,09	32,69 ± 0,26	488,9 ± 7,8
8/2	2018-BC-L03	BE	7,845 ± 0,062	8,992 ± 0,020	43,83 ± 0,35	244,8 ± 1,4
8/3	2018-FL-L01	FI	5,350 ± 0,018	3,547 ± 0,060	5,169 ± 0,070	122,7 ± 0,6
8/4	2018-FL-L02	FI	10,89 ± 0,14	0,779 ± 0,016	6,354 ± 0,122	20,96 ± 0,31
8/5	2018-FL-L03	FI	7,220 ± 0,041	1,058 ± 0,006	9,672 ± 0,110	33,50 ± 0,27
8/6	2018-BB-L01	BE	9,061 ± 0,092	0,825 ± 0,007	8,190 ± 0,121	61,00 ± 0,76
8/7	2018-BB-L02	BE	5,111 ± 0,035	1,496 ± 0,007	5,729 ± 0,071	339,7 ± 5,4
8/8	2018-BB-L03	BE	4,184 ± 0,109	10,24 ± 0,09	32,69 ± 0,26	488,9 ± 7,8

Tab. P.4 – prehľad analyzovaných vzoriek listov a výsledné koncentrácie arzénu, kadmia a olova

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(As) μg g ⁻¹	c(Cd) μg g ⁻¹	c(Pb) μg g ⁻¹
1/1	2019-CP-L01	ČR	0,071 ± 0,009	0,108 ± 0,004	0,164 ± 0,002
1/2	2019-CP-L02	ČR	0,042 ± 0,003	0,210 ± 0,003	0,173 ± 0,003
1/3	2019-CP-L03	ČR	0,038 ± 0,003	0,235 ± 0,011	0,074 ± 0,004
1/4	2019-CP-L04	ČR	0,038 ± 0,009	0,095 ± 0,006	0,087 ± 0,004
1/5	2019-CP-L05	ČR	0,041 ± 0,002	0,048 ± 0,004	0,093 ± 0,002
1/6	2019-CP-L06	ČR	0,043 ± 0,004	0,049 ± 0,002	0,077 ± 0,004
1/7	2019-CO-L01	ČR	0,037 ± 0,003	0,122 ± 0,010	0,116 ± 0,001
1/8	2019-CO-L02	ČR	0,047 ± 0,003	0,173 ± 0,004	0,189 ± 0,002
1/9	2019-CO-L03	ČR	0,045 ± 0,003	0,080 ± 0,004	0,178 ± 0,006
1/10	2019-CO-L04	ČR	0,086 ± 0,005	0,094 ± 0,008	0,328 ± 0,002
1/11	2019-CO-L05	ČR	0,053 ± 0,003	0,049 ± 0,003	0,291 ± 0,004
2/1	2019-CO-L06	ČR	0,032 ± 0,004	0,071 ± 0,004	0,119 ± 0,002
2/2	2019-CQ-L01a	ČR	0,069 ± 0,003	0,129 ± 0,005	0,152 ± 0,026
2/3	2019-CQ-L01b	ČR	0,044 ± 0,004	0,002 ± 0,000	0,079 ± 0,003
2/4	2019-CQ-L02	ČR	0,084 ± 0,009	0,015 ± 0,001	0,148 ± 0,003
2/5	2019-CQ-L03	ČR	0,123 ± 0,008	0,008 ± 0,001	0,256 ± 0,004
2/6	2019-CQ-L04	ČR	0,076 ± 0,005	0,205 ± 0,010	0,246 ± 0,004
2/7	2019-CQ-L05	ČR	0,129 ± 0,013	0,118 ± 0,002	0,374 ± 0,008
2/8	2019-CS-L02	ČR	0,059 ± 0,001	0,142 ± 0,008	0,189 ± 0,003
2/9	2019-CS-L03	ČR	0,058 ± 0,007	0,239 ± 0,005	0,103 ± 0,003
2/10	2019-CS-L04	ČR	0,048 ± 0,004	0,066 ± 0,005	0,079 ± 0,002
2/11	2019-CS-L05	ČR	0,081 ± 0,004	0,198 ± 0,001	0,206 ± 0,001
3/1	2019-CS-L06	ČR	0,066 ± 0,002	0,130 ± 0,007	0,134 ± 0,001
3/2	2019-CT-L01	ČR	0,202 ± 0,012	0,065 ± 0,002	0,709 ± 0,014
3/3	2019-CT-L02	ČR	0,217 ± 0,012	0,075 ± 0,001	0,397 ± 0,014
3/4	2019-CT-L03	ČR	0,386 ± 0,006	0,027 ± 0,002	0,253 ± 0,001
3/5	2019-CT-L04	ČR	0,229 ± 0,007	0,110 ± 0,003	0,294 ± 0,001
3/6	2018-BA-L01	BE	0,123 ± 0,012	0,378 ± 0,013	1,428 ± 0,095
3/7	2018-BA-L02	BE	0,160 ± 0,002	0,112 ± 0,006	2,936 ± 0,033
3/8	2018-BA-L03	BE	0,181 ± 0,010	0,061 ± 0,007	3,365 ± 0,011
3/9	2018-EJ-L01	ES	0,078 ± 0,006	0,129 ± 0,005	0,307 ± 0,000
3/10	2018-EJ-L02	ES	0,059 ± 0,004	0,033 ± 0,003	0,278 ± 0,003
3/11	2018-EJ-L03	ES	0,051 ± 0,006	0,024 ± 0,004	0,141 ± 0,005
4/1	2018-PC-L02	PT	0,019 ± 0,001	0,036 ± 0,002	0,027 ± 0,002
4/2	2018-PC-L04	PT	0,059 ± 0,008	0,018 ± 0,005	0,105 ± 0,005
4/3	2018-PC-L06	PT	0,060 ± 0,001	0,061 ± 0,003	0,126 ± 0,006
4/4	2018-FS-L01	FR	0,062 ± 0,002	0,046 ± 0,007	0,109 ± 0,001
4/5	2018-FS-L02	FR	0,047 ± 0,006	0,014 ± 0,004	0,245 ± 0,005
4/6	2018-FS-L03	FR	0,059 ± 0,002	0,015 ± 0,004	0,208 ± 0,003
4/7	2018-FS-L05	FR	0,042 ± 0,004	0,014 ± 0,001	0,094 ± 0,006
4/8	2018-FS-L07	FR	0,038 ± 0,004	0,018 ± 0,001	0,135 ± 0,040
4/9	2018-FS-L10	FR	0,169 ± 0,004	0,029 ± 0,002	0,198 ± 0,001
4/10	2018-DC-L01	DE	0,383 ± 0,021	0,049 ± 0,006	0,304 ± 0,010
4/11	2018-DC-L03	DE	0,096 ± 0,003	0,315 ± 0,017	0,256 ± 0,003
5/1	2018-DC-L04	DE	0,218 ± 0,013	0,209 ± 0,007	0,602 ± 0,010
5/2	2018-EB-L01	EE	0,086 ± 0,005	< LOD	0,042 ± 0,003
5/3	2018-EB-L02	EE	0,084 ± 0,006	< LOD	0,089 ± 0,001
5/4	2018-EB-L03	EE	0,080 ± 0,003	0,561 ± 0,014	0,029 ± 0,000
5/5	2018-EB-L04	EE	0,070 ± 0,004	0,028 ± 0,003	0,034 ± 0,001
5/6	2018-EB-L07	EE	0,069 ± 0,003	0,168 ± 0,001	0,055 ± 0,002
5/7	2018-EB-L08	EE	0,100 ± 0,004	0,115 ± 0,004	0,069 ± 0,001
5/8	2018-PA-L01	PL	0,141 ± 0,006	0,160 ± 0,005	0,324 ± 0,010
5/9	2018-PA-L02	PL	0,073 ± 0,003	0,026 ± 0,001	0,082 ± 0,001
5/10	2018-PA-L03	PL	0,092 ± 0,010	0,032 ± 0,006	0,407 ± 0,015
5/11	2018-EI-L01	ES	0,149 ± 0,007	< LOD	0,687 ± 0,010
6/1	2018-EI-L02	ES	0,115 ± 0,011	0,349 ± 0,007	0,673 ± 0,010
6/2	2018-EI-L03	ES	0,092 ± 0,014	0,012 ± 0,003	0,703 ± 0,012
6/3	2018-NA-L01	NL	0,072 ± 0,006	0,134 ± 0,006	0,453 ± 0,005
6/4	2018-NA-L02	NL	0,008 ± 0,002	0,073 ± 0,007	0,166 ± 0,002
6/5	2018-NA-L03	NL	0,086 ± 0,004	0,073 ± 0,004	0,662 ± 0,011
6/6	2018-NB-L01	NL	0,028 ± 0,002	0,219 ± 0,012	0,339 ± 0,006
6/7	2018-NB-L02	NL	0,025 ± 0,002	0,039 ± 0,010	0,124 ± 0,004
6/8	2018-NB-L03	NL	0,061 ± 0,006	0,060 ± 0,003	0,349 ± 0,007
6/9	2019-CN-L01	ČR	0,058 ± 0,004	0,158 ± 0,002	0,182 ± 0,002
6/10	2019-CN-L02	ČR	0,043 ± 0,008	0,146 ± 0,012	0,217 ± 0,001
6/11	2019-CN-L03	ČR	0,157 ± 0,015	0,591 ± 0,031	0,163 ± 0,007

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(As) μg g ⁻¹	c(Cd) μg g ⁻¹	c(Pb) μg g ⁻¹
7/1	2018-EE-L01	ES	1,409 ± 0,046	0,276 ± 0,006	53,07 ± 0,30
7/2	2018-EE-L02	ES	0,602 ± 0,032	0,081 ± 0,001	19,07 ± 0,28
7/3	2018-EE-L03	ES	11,68 ± 0,01	0,208 ± 0,013	60,50 ± 1,85
7/4	2018-EE-L04	ES	10,01 ± 0,13	0,120 ± 0,013	33,60 ± 0,34
7/5	2018-HA-L01	HU	0,143 ± 0,008	0,031 ± 0,006	0,403 ± 0,010
7/6	2018-HA-L02	HU	0,208 ± 0,004	0,008 ± 0,004	0,340 ± 0,014
7/7	2018-HA-L03	HU	0,179 ± 0,008	0,640 ± 0,037	0,573 ± 0,018
7/8	2018-HB-L01	HU	0,092 ± 0,003	0,010 ± 0,000	0,417 ± 0,009
7/9	2018-HB-L02	HU	0,243 ± 0,014	0,025 ± 0,004	0,430 ± 0,001
7/10	2018-HB-L03	HU	0,101 ± 0,009	0,012 ± 0,002	0,335 ± 0,008
7/11	2018-BC-L01	BE	2,252 ± 0,036	0,489 ± 0,015	43,04 ± 0,63
8/1	2018-BC-L02	BE	5,370 ± 0,049	7,023 ± 0,095	71,39 ± 1,21
8/2	2018-BC-L03	BE	5,414 ± 0,067	9,357 ± 0,074	61,21 ± 0,35
8/3	2018-FL-L01	FI	0,114 ± 0,009	0,253 ± 0,007	0,401 ± 0,007
8/4	2018-FL-L02	FI	0,077 ± 0,017	0,016 ± 0,001	0,152 ± 0,001
8/5	2018-FL-L03	FI	0,096 ± 0,026	0,029 ± 0,002	0,111 ± 0,004
8/6	2018-BB-L01	BE	0,300 ± 0,014	0,074 ± 0,010	0,305 ± 0,005
8/7	2018-BB-L02	BE	0,168 ± 0,013	0,244 ± 0,014	0,398 ± 0,004
8/8	2018-BB-L03	BE	5,370 ± 0,049	0,120 ± 0,001	0,151 ± 0,005

Tab. P.5 – prehľad analyzovaných vzoriek pôd a výsledných koncentrácií vápnika, niklu, medi a zinku

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(Ca) mg g ⁻¹	c(Ni) μg g ⁻¹	c(Cu) μg g ⁻¹	c(Zn) μg g ⁻¹
1/1	2018-CA-S01	ČR	0,069 ± 0,002	1,648 ± 0,043	3,822 ± 0,121	5,054 ± 0,177
1/2	2018-CA-S02	ČR	0,041 ± 0,000	1,300 ± 0,029	1,429 ± 0,044	3,167 ± 0,079
1/3	2018-CA-S03	ČR	0,051 ± 0,001	1,376 ± 0,037	0,700 ± 0,009	3,554 ± 0,024
1/4	2018-CA-S04	ČR	1,097 ± 0,014	2,439 ± 0,017	5,812 ± 0,059	14,02 ± 0,24
1/5	2018-CA-S05	ČR	0,014 ± 0,000	2,146 ± 0,007	2,480 ± 0,025	5,694 ± 0,013
1/6	2018-CA-S06	ČR	0,098 ± 0,001	1,338 ± 0,012	0,958 ± 0,021	2,810 ± 0,041
1/7	2018-CB-S01	ČR	0,306 ± 0,003	0,942 ± 0,011	3,111 ± 0,042	1,061 ± 0,012
1/8	2018-CB-S02	ČR	0,274 ± 0,003	1,403 ± 0,010	2,874 ± 0,049	2,129 ± 0,007
1/9	2018-CB-S03	ČR	4,852 ± 0,005	3,831 ± 0,061	6,577 ± 0,089	4,660 ± 0,032
1/10	2018-CB-S04	ČR	0,409 ± 0,005	1,709 ± 0,010	2,380 ± 0,011	2,563 ± 0,003
2/1	2018-CB-S05	ČR	0,396 ± 0,002	1,514 ± 0,019	4,095 ± 0,019	2,514 ± 0,014
2/2	2018-CB-S06	ČR	0,511 ± 0,003	1,935 ± 0,013	4,754 ± 0,043	2,476 ± 0,031
2/3	2018-CC-S01	ČR	0,076 ± 0,001	1,735 ± 0,026	0,161 ± 0,003	2,520 ± 0,031
2/4	2018-CC-S02	ČR	0,120 ± 0,001	1,826 ± 0,004	0,422 ± 0,009	3,261 ± 0,033
2/5	2018-CC-S03	ČR	0,179 ± 0,002	1,670 ± 0,025	0,135 ± 0,003	2,096 ± 0,028
2/6	2018-CC-S04	ČR	0,091 ± 0,000	1,575 ± 0,012	3,258 ± 0,026	2,540 ± 0,020
2/7	2018-CC-S05	ČR	0,307 ± 0,001	1,557 ± 0,011	0,213 ± 0,001	1,763 ± 0,018
2/8	2018-CC-S06	ČR	0,114 ± 0,002	1,184 ± 0,009	0,167 ± 0,002	0,468 ± 0,003
2/9	2018-CD-S01	ČR	< LOD	0,286 ± 0,001	< LOD	0,496 ± 0,002
2/10	2018-CD-S02	ČR	0,024 ± 0,000	0,900 ± 0,012	2,107 ± 0,021	3,026 ± 0,021
3/1	2018-CD-S03	ČR	0,268 ± 0,004	1,069 ± 0,015	1,444 ± 0,010	8,907 ± 0,020
3/2	2018-CD-S04	ČR	0,216 ± 0,002	0,972 ± 0,011	1,845 ± 0,025	2,371 ± 0,030
3/3	2018-CD-S05	ČR	0,036 ± 0,001	0,614 ± 0,008	0,351 ± 0,003	2,513 ± 0,037
3/4	2018-CD-S06	ČR	0,057 ± 0,001	0,852 ± 0,011	1,780 ± 0,014	2,586 ± 0,003
3/5	2018-CE-S01	ČR	0,049 ± 0,000	1,451 ± 0,007	0,774 ± 0,011	4,500 ± 0,051
3/6	2018-CE-S02	ČR	0,036 ± 0,000	1,224 ± 0,017	0,476 ± 0,008	1,897 ± 0,009
3/7	2018-CE-S03	ČR	0,090 ± 0,001	1,867 ± 0,019	1,041 ± 0,009	3,851 ± 0,026
3/8	2018-CE-S04	ČR	0,400 ± 0,003	2,767 ± 0,009	2,288 ± 0,023	9,071 ± 0,072
3/9	2018-CE-S05	ČR	0,233 ± 0,003	1,057 ± 0,012	0,251 ± 0,003	0,648 ± 0,000
3/10	2018-CE-S06	ČR	0,029 ± 0,000	1,725 ± 0,008	0,964 ± 0,003	3,133 ± 0,021
4/1	2018-CF-S01	ČR	3,950 ± 0,022	1,354 ± 0,006	1,579 ± 0,004	7,690 ± 0,009
4/2	2018-CF-S02	ČR	0,648 ± 0,009	2,055 ± 0,019	1,201 ± 0,011	10,62 ± 0,08
4/3	2018-CF-S03	ČR	8,393 ± 0,057	1,663 ± 0,004	1,005 ± 0,006	5,410 ± 0,031
4/4	2018-CF-S04	ČR	0,733 ± 0,012	1,663 ± 0,019	1,093 ± 0,002	8,179 ± 0,093
4/5	2018-CF-S05	ČR	0,903 ± 0,015	2,116 ± 0,031	4,022 ± 0,027	10,53 ± 0,05
4/6	2018-CF-S06	ČR	0,179 ± 0,005	1,308 ± 0,021	1,010 ± 0,009	4,297 ± 0,058
4/7	2018-CG-S01	ČR	1,096 ± 0,022	1,307 ± 0,010	1,864 ± 0,025	5,108 ± 0,081
4/8	2018-CG-S02	ČR	1,044 ± 0,014	1,437 ± 0,007	2,082 ± 0,012	7,669 ± 0,096
4/9	2018-CG-S03	ČR	1,190 ± 0,018	1,656 ± 0,004	2,375 ± 0,016	8,296 ± 0,047
4/10	2018-CG-S04	ČR	0,788 ± 0,004	1,903 ± 0,013	2,563 ± 0,046	7,681 ± 0,096
5/1	2018-CG-S05	ČR	0,934 ± 0,016	2,780 ± 0,047	3,468 ± 0,012	8,360 ± 0,038
5/2	2018-CG-S06	ČR	2,052 ± 0,040	2,794 ± 0,016	4,088 ± 0,065	11,21 ± 0,10
5/3	2018-CH-S01	ČR	0,205 ± 0,003	0,186 ± 0,004	0,227 ± 0,003	0,740 ± 0,007
5/4	2018-CH-S02	ČR	0,192 ± 0,001	0,476 ± 0,005	0,918 ± 0,002	1,879 ± 0,006

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(Ca) mg g ⁻¹	c(Ni) μg g ⁻¹	c(Cu) μg g ⁻¹	c(Zn) μg g ⁻¹
5/5	2018-CH-S03	ČR	4,019 ± 0,091	1,459 ± 0,017	3,593 ± 0,037	832,0 ± 12,3
5/6	2018-CH-S04	ČR	0,074 ± 0,001	0,311 ± 0,006	< LOD	2,611 ± 0,009
5/7	2018-CH-S05	ČR	0,197 ± 0,002	0,454 ± 0,004	0,836 ± 0,020	4,289 ± 0,039
5/8	2018-CH-S06	ČR	< LOD	0,738 ± 0,006	0,693 ± 0,005	2,441 ± 0,041
5/9	2018-CI-S01	ČR	< LOD	0,587 ± 0,008	0,609 ± 0,001	1,683 ± 0,040
5/10	2018-CI-S02	ČR	0,376 ± 0,009	0,586 ± 0,017	0,283 ± 0,004	4,512 ± 0,056
6/1	2018-CI-S03	ČR	0,050 ± 0,001	1,046 ± 0,021	0,677 ± 0,008	6,708 ± 0,038
6/2	2018-CI-S04	ČR	0,259 ± 0,006	0,707 ± 0,006	0,437 ± 0,009	3,395 ± 0,042
6/3	2018-CI-S05	ČR	0,188 ± 0,011	0,928 ± 0,019	1,819 ± 0,060	6,919 ± 0,125
6/4	2018-CJ-S01	ČR	0,318 ± 0,004	1,003 ± 0,008	0,133 ± 0,001	0,870 ± 0,011
6/5	2018-CJ-S02	ČR	0,012 ± 0,000	1,536 ± 0,014	1,055 ± 0,008	4,913 ± 0,011
6/6	2018-CJ-S03	ČR	9,227 ± 0,272	1,259 ± 0,001	1,983 ± 0,018	6,706 ± 0,053
6/7	2018-CJ-S04	ČR	7,202 ± 0,098	1,450 ± 0,007	2,039 ± 0,023	8,276 ± 0,047
6/8	2018-CJ-S05	ČR	0,366 ± 0,006	1,155 ± 0,009	0,697 ± 0,006	4,780 ± 0,011
6/9	2018-CJ-S06	ČR	1,576 ± 0,018	0,938 ± 0,006	0,169 ± 0,002	0,276 ± 0,003
6/10	2018-CK-S01	ČR	0,080 ± 0,002	0,780 ± 0,005	5,644 ± 0,109	5,889 ± 0,027
7/1	2018-CK-S02	ČR	0,180 ± 0,002	1,764 ± 0,008	6,434 ± 0,080	12,10 ± 0,12
7/2	2018-CK-S03	ČR	0,151 ± 0,002	1,697 ± 0,031	6,929 ± 0,055	11,32 ± 0,12
7/3	2018-CK-S04	ČR	0,105 ± 0,002	1,838 ± 0,023	4,422 ± 0,050	10,31 ± 0,08
7/4	2018-CK-S05	ČR	0,058 ± 0,001	1,630 ± 0,024	2,707 ± 0,015	6,446 ± 0,015
7/5	2018-CK-S06	ČR	< LOD	0,539 ± 0,009	6,311 ± 0,050	4,024 ± 0,050
7/6	2018-CL-S01	ČR	0,356 ± 0,002	1,313 ± 0,004	1,865 ± 0,006	8,055 ± 0,055
7/7	2018-CL-S02	ČR	0,137 ± 0,001	1,304 ± 0,006	2,359 ± 0,021	4,827 ± 0,077
7/8	2018-CL-S03	ČR	1,364 ± 0,039	1,364 ± 0,023	2,741 ± 0,025	12,00 ± 0,03
7/9	2018-CL-S04	ČR	0,353 ± 0,002	1,482 ± 0,017	3,171 ± 0,007	16,27 ± 0,06
7/10	2018-CL-S05	ČR	0,095 ± 0,001	1,321 ± 0,004	0,554 ± 0,006	1,202 ± 0,010
8/1	2018-CL-S06	ČR	0,544 ± 0,007	1,676 ± 0,009	5,180 ± 0,035	22,71 ± 0,10
8/2	2018-CM-S01	ČR	0,098 ± 0,001	2,089 ± 0,019	1,838 ± 0,006	6,261 ± 0,035
8/3	2018-CM-S02	ČR	0,579 ± 0,007	2,275 ± 0,018	0,634 ± 0,004	4,610 ± 0,052
8/4	2018-CM-S03	ČR	0,573 ± 0,006	3,078 ± 0,028	1,012 ± 0,009	7,936 ± 0,036
8/5	2018-CM-S04	ČR	0,311 ± 0,005	3,318 ± 0,015	1,356 ± 0,025	7,047 ± 0,040
8/6	2018-CM-S05	ČR	1,116 ± 0,010	3,754 ± 0,047	1,662 ± 0,028	7,582 ± 0,034
8/7	2018-CM-S06	ČR	0,301 ± 0,004	2,638 ± 0,006	1,225 ± 0,003	5,248 ± 0,012
8/8	2019-CN-S01	ČR	0,212 ± 0,002	0,901 ± 0,001	0,279 ± 0,001	1,056 ± 0,011
8/9	2019-CN-S02	ČR	0,109 ± 0,008	0,943 ± 0,043	0,395 ± 0,016	1,570 ± 0,055
8/10	2019-CN-S03	ČR	0,403 ± 0,002	2,249 ± 0,020	0,826 ± 0,011	0,836 ± 0,009
9/1	2019-CN-S04	ČR	0,337 ± 0,013	1,521 ± 0,017	0,819 ± 0,011	6,712 ± 0,038
9/2	2019-CN-S05	ČR	0,366 ± 0,002	2,269 ± 0,023	0,738 ± 0,008	0,791 ± 0,006
9/3	2019-CN-S06	ČR	0,258 ± 0,002	1,076 ± 0,002	0,355 ± 0,002	0,747 ± 0,010
9/4	2019-CO-S01	ČR	0,178 ± 0,003	1,805 ± 0,006	0,423 ± 0,006	1,871 ± 0,015
9/5	2019-CO-S02	ČR	0,148 ± 0,001	3,068 ± 0,014	0,986 ± 0,022	5,117 ± 0,046
9/6	2019-CO-S03	ČR	0,155 ± 0,002	2,114 ± 0,012	0,685 ± 0,004	4,000 ± 0,027
9/7	2019-CO-S04	ČR	0,036 ± 0,001	1,931 ± 0,042	3,094 ± 0,109	5,402 ± 0,147
9/8	2019-CO-S05	ČR	< LOD	0,320 ± 0,006	0,225 ± 0,005	< LOD
9/9	2019-CO-S06	ČR	0,284 ± 0,005	0,245 ± 0,002	0,043 ± 0,000	< LOD
9/10	2019-CP-S01	ČR	0,006 ± 0,000	4,127 ± 0,033	4,306 ± 0,063	11,79 ± 0,12
10/1	2019-CP-S02	ČR	< LOD	1,533 ± 0,010	1,976 ± 0,011	3,651 ± 0,033
10/2	2019-CP-S03	ČR	0,085 ± 0,002	1,872 ± 0,002	2,538 ± 0,029	4,961 ± 0,045
10/3	2019-CP-S04	ČR	0,180 ± 0,000	1,887 ± 0,021	1,450 ± 0,010	< LOD
10/4	2019-CP-S05	ČR	< LOD	2,585 ± 0,026	4,225 ± 0,062	7,215 ± 0,106
10/5	2019-CP-S06	ČR	< LOD	2,958 ± 0,027	2,593 ± 0,047	10,15 ± 0,14
10/6	2019-CQ-S01	ČR	0,271 ± 0,009	2,134 ± 0,024	0,857 ± 0,017	3,686 ± 0,021
10/7	2019-CQ-S02	ČR	0,663 ± 0,004	2,554 ± 0,017	1,426 ± 0,021	6,941 ± 0,016
10/8	2019-CQ-S03	ČR	0,163 ± 0,001	2,161 ± 0,034	0,781 ± 0,012	2,773 ± 0,031
10/9	2019-CQ-S04	ČR	0,092 ± 0,000	2,193 ± 0,015	1,312 ± 0,007	3,252 ± 0,033
10/10	2019-CQ-S05	ČR	0,293 ± 0,002	1,322 ± 0,027	2,509 ± 0,043	4,021 ± 0,100
11/1	2019-CQ-S06	ČR	0,034 ± 0,001	1,474 ± 0,007	1,269 ± 0,003	4,123 ± 0,009
11/2	2019-CS-S01	ČR	0,309 ± 0,012	1,351 ± 0,073	2,187 ± 0,082	5,910 ± 0,254
11/3	2019-CS-S02	ČR	0,960 ± 0,003	2,365 ± 0,011	1,966 ± 0,009	7,286 ± 0,074
11/4	2019-CS-S03	ČR	0,149 ± 0,002	0,964 ± 0,011	0,803 ± 0,007	< LOD
11/5	2019-CS-S04	ČR	1,396 ± 0,009	1,289 ± 0,019	1,999 ± 0,020	28,96 ± 0,30
11/6	2019-CS-S05	ČR	0,107 ± 0,000	0,928 ± 0,014	0,571 ± 0,010	0,918 ± 0,005
11/7	2019-CS-S06	ČR	0,178 ± 0,006	1,066 ± 0,008	0,892 ± 0,005	1,201 ± 0,003
11/8	2019-CT-S01a	ČR	5,343 ± 0,024	1,230 ± 0,007	1,503 ± 0,005	9,399 ± 0,053
11/9	2019-CT-S01b	ČR	2,491 ± 0,008	0,847 ± 0,005	1,270 ± 0,014	11,70 ± 0,12
11/10	2019-CT-S02	ČR	1,886 ± 0,011	1,484 ± 0,005	1,646 ± 0,011	13,34 ± 0,05
12/1	2019-CT-S03	ČR	0,523 ± 0,014	0,855 ± 0,010	0,879 ± 0,015	4,367 ± 0,074
12/2	2019-CT-S04	ČR	0,270 ± 0,002	1,121 ± 0,005	0,991 ± 0,012	8,895 ± 0,081
12/3	2018-BA-S01	BE	1,955 ± 0,011	0,951 ± 0,012	0,609 ± 0,006	3,125 ± 0,042
12/4	2018-BA-S02	BE	0,395 ± 0,004	0,904 ± 0,012	0,708 ± 0,010	2,117 ± 0,022
12/5	2018-BA-S03	BE	0,808 ± 0,007	1,079 ± 0,022	0,906 ± 0,025	6,107 ± 0,097
12/6	2018-BB-S01	BE	0,039 ± 0,000	0,642 ± 0,004	2,065 ± 0,016	2,610 ± 0,021
12/7	2018-BB-S02	BE	0,467 ± 0,006	0,893 ± 0,003	3,601 ± 0,061	13,77 ± 0,09

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(Ca) mg g ⁻¹	c(Ni) μg g ⁻¹	c(Cu) μg g ⁻¹	c(Zn) μg g ⁻¹
12/8	2018-BB-S03	BE	0,139 ± 0,005	0,584 ± 0,023	2,111 ± 0,038	4,768 ± 0,081
12/9	2018-FL-S01	FI	0,796 ± 0,014	2,538 ± 0,037	5,168 ± 0,082	8,123 ± 0,147
12/10	2018-FL-S02	FI	0,301 ± 0,007	2,011 ± 0,062	3,631 ± 0,119	2,179 ± 0,054
13/1	2018-FL-S03	FI	0,282 ± 0,012	0,604 ± 0,010	< LOD	0,338 ± 0,005
13/2	2018-EE-S01	ES	0,055 ± 0,001	2,124 ± 0,012	22,01 ± 0,08	684,6 ± 6,2
13/3	2018-EE-S02	ES	2,841 ± 0,029	2,600 ± 0,050	3,627 ± 0,045	517,0 ± 7,6
13/4	2018-EE-S03	ES	6,925 ± 0,063	1,355 ± 0,008	4,159 ± 0,047	167,3 ± 0,9
13/5	2018-HC-S01	HU	1,907 ± 0,022	1,577 ± 0,016	0,170 ± 0,002	1,059 ± 0,012
13/6	2018-HC-S02	HU	0,647 ± 0,004	1,380 ± 0,005	0,063 ± 0,001	0,548 ± 0,001
13/7	2018-HC-S03	HU	2,784 ± 0,098	1,878 ± 0,002	1,539 ± 0,016	8,672 ± 0,128
13/8	2018-HD-S01	HU	1,304 ± 0,009	1,431 ± 0,006	0,265 ± 0,004	2,189 ± 0,002
13/9	2018-HD-S02	HU	15,05 ± 0,09	1,534 ± 0,009	0,321 ± 0,002	1,174 ± 0,008
13/10	2018-HD-S03	HU	6,594 ± 0,112	1,516 ± 0,007	0,571 ± 0,013	1,825 ± 0,027
14/1	2018-ED-S01	ES	21,77 ± 0,17	1,839 ± 0,019	1,044 ± 0,027	2,216 ± 0,048
14/2	2018-ED-S02	ES	20,39 ± 0,42	2,121 ± 0,017	1,808 ± 0,023	5,938 ± 0,061
14/3	2018-ED-S03	ES	21,59 ± 0,42	1,870 ± 0,053	1,141 ± 0,025	4,150 ± 0,136
14/4	2018-PC-S01	PT	3,955 ± 0,112	1,438 ± 0,020	5,894 ± 0,147	14,04 ± 0,43
14/5	2018-PC-S02	PT	2,133 ± 0,031	1,122 ± 0,004	3,864 ± 0,026	13,00 ± 0,15
14/6	2018-PC-S03	PT	1,118 ± 0,015	0,967 ± 0,007	1,619 ± 0,013	9,707 ± 0,121
14/7	2018-PC-S04	PT	1,683 ± 0,015	0,760 ± 0,008	1,472 ± 0,015	6,198 ± 0,035
14/8	2018-PC-S05	PT	0,842 ± 0,005	0,973 ± 0,001	1,205 ± 0,012	5,426 ± 0,049
14/9	2018-SA-S01	SE	3,774 ± 0,073	0,750 ± 0,014	1,119 ± 0,025	4,005 ± 0,091
14/10	2018-SA-S02	SE	2,096 ± 0,038	0,885 ± 0,009	1,638 ± 0,032	7,327 ± 0,050
15/1	2018-SA-S03	SE	3,142 ± 0,135	0,974 ± 0,013	6,360 ± 0,086	12,43 ± 0,16
15/2	2018-SC-S01	SE	0,505 ± 0,006	0,992 ± 0,001	4,046 ± 0,028	36,97 ± 0,42
15/3	2018-SC-S02	SE	0,416 ± 0,008	0,344 ± 0,005	0,371 ± 0,007	0,795 ± 0,014
15/4	2018-SC-S03	SE	0,090 ± 0,003	0,870 ± 0,009	1,668 ± 0,023	2,355 ± 0,029
15/5	2018-SD-S01	SE	0,629 ± 0,004	0,288 ± 0,003	0,362 ± 0,002	1,186 ± 0,005
15/6	2018-SD-S02	SE	0,046 ± 0,001	0,725 ± 0,015	1,909 ± 0,019	6,398 ± 0,036
15/7	2018-SD-S03	SE	0,102 ± 0,001	0,760 ± 0,017	0,457 ± 0,003	4,891 ± 0,072
15/8	2018-SG-S01	SE	0,525 ± 0,002	0,736 ± 0,002	0,271 ± 0,002	2,877 ± 0,046
15/9	2018-SG-S02	SE	0,354 ± 0,003	0,726 ± 0,010	0,269 ± 0,003	2,184 ± 0,025
15/10	2018-SG-S03	SE	1,069 ± 0,028	0,378 ± 0,009	0,856 ± 0,006	3,775 ± 0,047
16/1	2018-SG-S04	SE	2,672 ± 0,036	0,761 ± 0,010	3,105 ± 0,053	21,50 ± 0,317
16/2	2018-NA-S01	NL	0,466 ± 0,011	1,491 ± 0,019	0,822 ± 0,011	3,660 ± 0,054
16/3	2018-NA-S02	NL	0,339 ± 0,003	1,421 ± 0,019	5,412 ± 0,025	9,688 ± 0,044
16/4	2018-NB-S01	NL	0,042 ± 0,001	1,241 ± 0,008	6,449 ± 0,051	5,283 ± 0,084
16/5	2018-NB-S02	NL	0,191 ± 0,001	1,542 ± 0,014	6,198 ± 0,014	6,580 ± 0,030
16/6	2018-EK-S01	ES	9,453 ± 0,054	1,612 ± 0,022	1,376 ± 0,019	10,33 ± 0,05
16/7	2018-EK-S02	ES	0,713 ± 0,007	1,412 ± 0,002	1,305 ± 0,003	2,829 ± 0,048
16/8	2018-EK-S03	ES	0,687 ± 0,012	1,503 ± 0,002	1,440 ± 0,024	4,585 ± 0,104
16/9	2018-EC-S01	ES	0,108 ± 0,002	1,900 ± 0,013	0,892 ± 0,007	0,861 ± 0,020
16/10	2018-EC-S02	ES	0,128 ± 0,001	2,352 ± 0,027	1,357 ± 0,006	1,148 ± 0,008
17/1	2018-EC-S03	ES	0,707 ± 0,005	2,674 ± 0,024	1,692 ± 0,006	3,437 ± 0,043
17/2	2018-EG-S01	ES	15,79 ± 0,07	1,581 ± 0,007	0,438 ± 0,005	0,010 ± 0,000
17/3	2018-EG-S02	ES	10,16 ± 0,18	2,137 ± 0,022	0,787 ± 0,004	1,652 ± 0,019
17/4	2018-EG-S03	ES	34,73 ± 0,28	1,796 ± 0,049	0,830 ± 0,020	0,819 ± 0,015
17/5	2018-FA-S13	FI	1,078 ± 0,011	96,06 ± 0,87	274,0 ± 2,8	34,41 ± 0,39
17/6	2018-FA-S14	FI	0,514 ± 0,002	413,3 ± 0,5	997,2 ± 5,6	101,0 ± 1,1
17/7	2018-FA-S15	FI	0,391 ± 0,004	33,66 ± 0,42	230,4 ± 4,7	100,3 ± 1,9
17/8	2018-FE-S22	FI	0,322 ± 0,002	7,192 ± 0,114	35,06 ± 0,32	11,65 ± 0,16
17/9	2018-FE-S23	FI	0,236 ± 0,002	9,405 ± 0,107	65,06 ± 0,37	29,69 ± 0,10
17/10	2018-FE-S24	FI	0,196 ± 0,000	6,789 ± 0,069	32,92 ± 0,56	8,645 ± 0,166

Tab. P.6 – prehľad analyzovaných vzoriek pôd a výsledné koncentrácie arzénu, kadmia a olova

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(As) μg g ⁻¹	c(Cd) μg g ⁻¹	c(Pb) μg g ⁻¹
1/1	2018-CA-S01	ČR	8,956 ± 0,041	0,167 ± 0,004	41,28 ± 0,94
1/2	2018-CA-S02	ČR	5,275 ± 0,012	0,220 ± 0,003	36,92 ± 0,42
1/3	2018-CA-S03	ČR	2,077 ± 0,012	0,100 ± 0,006	19,62 ± 0,22
1/4	2018-CA-S04	ČR	5,163 ± 0,029	0,790 ± 0,011	69,26 ± 0,78
1/5	2018-CA-S05	ČR	8,993 ± 0,041	0,142 ± 0,003	25,36 ± 0,75
1/6	2018-CA-S06	ČR	2,203 ± 0,030	0,228 ± 0,022	34,35 ± 0,31
1/7	2018-CB-S01	ČR	0,317 ± 0,002	0,138 ± 0,003	22,86 ± 0,16
1/8	2018-CB-S02	ČR	0,434 ± 0,007	0,130 ± 0,005	21,78 ± 0,15
1/9	2018-CB-S03	ČR	0,762 ± 0,004	0,304 ± 0,005	16,30 ± 0,33
1/10	2018-CB-S04	ČR	0,620 ± 0,007	0,231 ± 0,009	23,86 ± 0,24

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(As) μg g ⁻¹	c(Cd) μg g ⁻¹	c(Pb) μg g ⁻¹
2/1	2018-CB-S05	ČR	0,480 ± 0,009	0,136 ± 0,004	23,17 ± 0,13
2/2	2018-CB-S06	ČR	0,592 ± 0,007	0,209 ± 0,004	46,90 ± 1,65
2/3	2018-CC-S01	ČR	0,782 ± 0,007	0,101 ± 0,008	13,61 ± 0,40
2/4	2018-CC-S02	ČR	0,652 ± 0,003	0,104 ± 0,005	14,31 ± 0,08
2/5	2018-CC-S03	ČR	0,650 ± 0,010	0,127 ± 0,003	12,63 ± 0,07
2/6	2018-CC-S04	ČR	0,601 ± 0,007	0,095 ± 0,002	14,30 ± 0,23
2/7	2018-CC-S05	ČR	0,645 ± 0,013	0,123 ± 0,008	16,62 ± 0,08
2/8	2018-CC-S06	ČR	0,438 ± 0,002	0,065 ± 0,005	11,09 ± 0,82
2/9	2018-CD-S01	ČR	0,152 ± 0,004	0,077 ± 0,005	11,16 ± 0,06
2/10	2018-CD-S02	ČR	8,994 ± 0,061	0,133 ± 0,005	54,59 ± 0,31
3/1	2018-CD-S03	ČR	4,795 ± 0,054	0,214 ± 0,003	40,81 ± 0,23
3/2	2018-CD-S04	ČR	3,908 ± 0,013	0,224 ± 0,006	35,08 ± 0,12
3/3	2018-CD-S05	ČR	2,659 ± 0,009	0,112 ± 0,002	37,75 ± 0,43
3/4	2018-CD-S06	ČR	5,207 ± 0,059	0,104 ± 0,006	40,83 ± 0,37
3/5	2018-CE-S01	ČR	1,475 ± 0,007	0,286 ± 0,013	59,67 ± 0,81
3/6	2018-CE-S02	ČR	1,376 ± 0,016	0,115 ± 0,004	33,43 ± 2,05
3/7	2018-CE-S03	ČR	1,908 ± 0,009	0,164 ± 0,008	32,44 ± 0,15
3/8	2018-CE-S04	ČR	3,571 ± 0,049	0,375 ± 0,024	52,21 ± 0,41
3/9	2018-CE-S05	ČR	0,662 ± 0,014	0,313 ± 0,006	30,23 ± 1,51
3/10	2018-CE-S06	ČR	1,880 ± 0,015	0,095 ± 0,005	29,58 ± 0,47
4/1	2018-CF-S01	ČR	1,318 ± 0,006	0,494 ± 0,010	37,06 ± 0,42
4/2	2018-CF-S02	ČR	2,344 ± 0,045	1,012 ± 0,006	44,58 ± 0,45
4/3	2018-CF-S03	ČR	1,160 ± 0,005	0,388 ± 0,012	16,73 ± 0,25
4/4	2018-CF-S04	ČR	2,291 ± 0,010	0,726 ± 0,011	37,13 ± 0,50
4/5	2018-CF-S05	ČR	4,894 ± 0,028	1,200 ± 0,010	74,58 ± 0,25
4/6	2018-CF-S06	ČR	1,734 ± 0,012	0,496 ± 0,040	37,73 ± 2,18
4/7	2018-CG-S01	ČR	2,956 ± 0,020	0,334 ± 0,008	39,01 ± 2,74
4/8	2018-CG-S02	ČR	2,628 ± 0,033	0,415 ± 0,016	40,55 ± 1,38
4/9	2018-CG-S03	ČR	2,129 ± 0,031	0,355 ± 0,015	45,88 ± 1,20
4/10	2018-CG-S04	ČR	2,213 ± 0,005	0,388 ± 0,004	64,16 ± 0,94
5/1	2018-CG-S05	ČR	4,658 ± 0,011	0,358 ± 0,009	37,87 ± 0,64
5/2	2018-CG-S06	ČR	4,652 ± 0,026	0,357 ± 0,006	57,79 ± 2,49
5/3	2018-CH-S01	ČR	2,330 ± 0,021	7,320 ± 0,058	119,8 ± 1,5
5/4	2018-CH-S02	ČR	12,17 ± 0,11	7,824 ± 0,062	147,0 ± 3,0
5/5	2018-CH-S03	ČR	19,13 ± 0,24	120,3 ± 0,8	477,7 ± 8,1
5/6	2018-CH-S04	ČR	2,907 ± 0,030	4,131 ± 0,042	49,99 ± 0,23
5/7	2018-CH-S05	ČR	4,916 ± 0,017	8,226 ± 0,084	93,04 ± 0,42
5/8	2018-CH-S06	ČR	6,963 ± 0,071	3,935 ± 0,018	90,84 ± 3,50
5/9	2018-CI-S01	ČR	3,304 ± 0,049	0,103 ± 0,005	31,92 ± 0,18
5/10	2018-CI-S02	ČR	1,472 ± 0,002	0,340 ± 0,006	34,33 ± 1,28
6/1	2018-CI-S03	ČR	2,025 ± 0,005	0,388 ± 0,008	45,54 ± 0,21
6/2	2018-CI-S04	ČR	1,363 ± 0,012	0,334 ± 0,015	51,87 ± 0,41
6/3	2018-CI-S05	ČR	5,205 ± 0,047	0,100 ± 0,004	38,17 ± 1,90
6/4	2018-CJ-S01	ČR	0,555 ± 0,004	0,217 ± 0,005	17,39 ± 0,12
6/5	2018-CJ-S02	ČR	4,025 ± 0,041	0,045 ± 0,004	18,94 ± 0,09
6/6	2018-CJ-S03	ČR	1,017 ± 0,007	0,231 ± 0,013	18,49 ± 0,06
6/7	2018-CJ-S04	ČR	1,493 ± 0,007	0,405 ± 0,018	28,89 ± 0,62
6/8	2018-CJ-S05	ČR	1,691 ± 0,015	0,141 ± 0,008	15,97 ± 0,04
6/9	2018-CJ-S06	ČR	0,548 ± 0,009	0,177 ± 0,007	15,70 ± 0,27
6/10	2018-CK-S01	ČR	4,966 ± 0,084	0,177 ± 0,008	39,77 ± 0,86
7/1	2018-CK-S02	ČR	4,656 ± 0,016	0,279 ± 0,009	52,19 ± 0,65
7/2	2018-CK-S03	ČR	4,123 ± 0,075	0,716 ± 0,020	55,24 ± 0,50
7/3	2018-CK-S04	ČR	3,094 ± 0,011	0,658 ± 0,010	48,18 ± 0,60
7/4	2018-CK-S05	ČR	2,347 ± 0,008	0,317 ± 0,010	35,42 ± 0,48
7/5	2018-CK-S06	ČR	4,052 ± 0,046	0,422 ± 0,010	44,50 ± 0,45
7/6	2018-CL-S01	ČR	0,947 ± 0,019	0,794 ± 0,018	30,50 ± 0,14
7/7	2018-CL-S02	ČR	1,091 ± 0,015	0,344 ± 0,009	30,70 ± 0,42
7/8	2018-CL-S03	ČR	1,478 ± 0,023	0,756 ± 0,056	35,52 ± 1,21
7/9	2018-CL-S04	ČR	1,277 ± 0,039	0,745 ± 0,016	29,68 ± 0,24
7/10	2018-CL-S05	ČR	0,526 ± 0,014	0,103 ± 0,016	12,50 ± 0,10
8/1	2018-CL-S06	ČR	2,285 ± 0,013	1,498 ± 0,019	36,95 ± 0,29
8/2	2018-CM-S01	ČR	2,744 ± 0,025	0,323 ± 0,003	38,62 ± 0,04
8/3	2018-CM-S02	ČR	0,612 ± 0,012	0,639 ± 0,028	27,33 ± 0,96
8/4	2018-CM-S03	ČR	0,686 ± 0,005	1,137 ± 0,009	32,89 ± 0,37
8/5	2018-CM-S04	ČR	0,816 ± 0,014	0,819 ± 0,021	26,92 ± 0,12
8/6	2018-CM-S05	ČR	0,881 ± 0,014	0,706 ± 0,041	26,27 ± 0,60
8/7	2018-CM-S06	ČR	0,623 ± 0,011	0,404 ± 0,032	26,97 ± 0,12
8/8	2019-CN-S01	ČR	0,537 ± 0,004	0,046 ± 0,005	16,87 ± 0,11
8/9	2019-CN-S02	ČR	0,573 ± 0,014	0,027 ± 0,002	24,31 ± 3,25
8/10	2019-CN-S03	ČR	0,480 ± 0,004	0,285 ± 0,007	20,53 ± 1,00
9/1	2019-CN-S04	ČR	0,592 ± 0,017	0,078 ± 0,007	12,50 ± 0,50
9/2	2019-CN-S05	ČR	0,341 ± 0,003	0,255 ± 0,019	20,12 ± 0,52
9/3	2019-CN-S06	ČR	0,657 ± 0,032	0,058 ± 0,004	8,906 ± 0,212

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(As) μg g ⁻¹	c(Cd) μg g ⁻¹	c(Pb) μg g ⁻¹
9/4	2019-CO-S01	ČR	1,137 ± 0,009	0,156 ± 0,004	15,59 ± 0,16
9/5	2019-CO-S02	ČR	0,468 ± 0,002	0,219 ± 0,003	16,89 ± 0,11
9/6	2019-CO-S03	ČR	0,963 ± 0,007	0,468 ± 0,024	22,85 ± 0,10
9/7	2019-CO-S04	ČR	7,273 ± 0,074	0,005 ± 0,001	7,355 ± 0,258
9/8	2019-CO-S05	ČR	2,223 ± 0,025	0,058 ± 0,006	24,20 ± 1,67
9/9	2019-CO-S06	ČR	0,444 ± 0,007	0,339 ± 0,002	13,95 ± 0,24
9/10	2019-CP-S01	ČR	2,975 ± 0,061	0,135 ± 0,020	10,93 ± 0,02
10/1	2019-CP-S02	ČR	5,128 ± 0,052	0,091 ± 0,005	12,37 ± 0,08
10/2	2019-CP-S03	ČR	3,700 ± 0,025	0,123 ± 0,007	25,75 ± 0,76
10/3	2019-CP-S04	ČR	1,955 ± 0,007	0,214 ± 0,011	36,13 ± 1,68
10/4	2019-CP-S05	ČR	6,985 ± 0,032	0,046 ± 0,008	26,99 ± 1,13
10/5	2019-CP-S06	ČR	6,340 ± 0,072	0,095 ± 0,004	30,58 ± 0,21
10/6	2019-CQ-S01	ČR	3,136 ± 0,039	0,340 ± 0,002	21,83 ± 0,94
10/7	2019-CQ-S02	ČR	6,411 ± 0,051	0,769 ± 0,024	22,79 ± 0,54
10/8	2019-CQ-S03	ČR	2,669 ± 0,033	0,308 ± 0,014	17,46 ± 0,22
10/9	2019-CQ-S04	ČR	2,207 ± 0,010	0,211 ± 0,011	21,48 ± 0,07
10/10	2019-CQ-S05	ČR	8,914 ± 0,071	0,241 ± 0,009	31,15 ± 0,32
11/1	2019-CQ-S06	ČR	4,269 ± 0,063	0,142 ± 0,007	25,01 ± 1,50
11/2	2019-CS-S01	ČR	2,919 ± 0,010	0,106 ± 0,005	24,33 ± 1,30
11/3	2019-CS-S02	ČR	3,329 ± 0,049	0,339 ± 0,004	38,36 ± 0,65
11/4	2019-CS-S03	ČR	1,710 ± 0,017	0,321 ± 0,017	20,27 ± 0,14
11/5	2019-CS-S04	ČR	1,957 ± 0,011	0,379 ± 0,013	12,04 ± 0,11
11/6	2019-CS-S05	ČR	1,817 ± 0,027	0,132 ± 0,010	20,32 ± 0,16
11/7	2019-CS-S06	ČR	2,719 ± 0,043	0,276 ± 0,006	25,61 ± 0,20
11/8	2019-CT-S01a	ČR	1,475 ± 0,017	0,544 ± 0,027	36,27 ± 0,62
11/9	2019-CT-S01b	ČR	4,373 ± 0,045	0,496 ± 0,046	39,87 ± 0,14
11/10	2019-CT-S02	ČR	38,24 ± 0,09	0,683 ± 0,033	60,81 ± 0,28
12/1	2019-CT-S03	ČR	11,84 ± 0,08	0,696 ± 0,047	60,04 ± 3,88
12/2	2019-CT-S04	ČR	38,21 ± 0,13	0,857 ± 0,024	63,18 ± 0,43
12/3	2018-BA-S01	BE	0,823 ± 0,017	0,557 ± 0,024	32,00 ± 0,25
12/4	2018-BA-S02	BE	0,624 ± 0,011	0,567 ± 0,020	25,00 ± 0,17
12/5	2018-BA-S03	BE	0,723 ± 0,018	0,741 ± 0,016	25,36 ± 1,03
12/6	2018-BB-S01	BE	1,446 ± 0,018	0,131 ± 0,005	18,46 ± 0,17
12/7	2018-BB-S02	BE	0,903 ± 0,035	0,429 ± 0,010	16,10 ± 0,35
12/8	2018-BB-S03	BE	1,409 ± 0,022	0,241 ± 0,010	15,66 ± 0,23
12/9	2018-FL-S01	FI	1,491 ± 0,039	0,507 ± 0,017	43,36 ± 0,29
12/10	2018-FL-S02	FI	1,562 ± 0,032	0,232 ± 0,016	18,64 ± 1,14
13/1	2018-FL-S03	FI	0,245 ± 0,009	0,069 ± 0,007	13,62 ± 0,91
13/2	2018-EE-S01	ES	86,49 ± 0,49	0,323 ± 0,006	3286 ± 41
13/3	2018-EE-S02	ES	51,97 ± 0,41	1,000 ± 0,005	2831 ± 29
13/4	2018-EE-S03	ES	15,98 ± 0,05	0,749 ± 0,011	4564 ± 78
13/5	2018-HC-S01	HU	0,504 ± 0,003	1,074 ± 0,022	34,97 ± 0,75
13/6	2018-HC-S02	HU	0,351 ± 0,003	1,383 ± 0,025	38,45 ± 0,30
13/7	2018-HC-S03	HU	1,016 ± 0,024	0,627 ± 0,021	29,73 ± 0,94
13/8	2018-HD-S01	HU	0,708 ± 0,016	0,565 ± 0,005	26,95 ± 0,24
13/9	2018-HD-S02	HU	0,722 ± 0,008	0,423 ± 0,005	21,47 ± 0,19
13/10	2018-HD-S03	HU	0,738 ± 0,005	0,882 ± 0,027	27,27 ± 0,34
14/1	2018-ED-S01	ES	0,532 ± 0,011	0,324 ± 0,024	36,50 ± 0,25
14/2	2018-ED-S02	ES	0,731 ± 0,004	0,541 ± 0,007	20,26 ± 0,09
14/3	2018-ED-S03	ES	0,411 ± 0,023	0,225 ± 0,022	57,63 ± 3,59
14/4	2018-PC-S01	PT	1,231 ± 0,011	0,265 ± 0,028	8,092 ± 0,541
14/5	2018-PC-S02	PT	1,291 ± 0,123	0,164 ± 0,009	8,800 ± 0,110
14/6	2018-PC-S03	PT	1,280 ± 0,039	0,130 ± 0,006	22,63 ± 0,13
14/7	2018-PC-S04	PT	0,811 ± 0,013	0,061 ± 0,008	14,93 ± 0,02
14/8	2018-PC-S05	PT	1,329 ± 0,039	0,100 ± 0,008	8,957 ± 0,183
14/9	2018-SA-S01	SE	0,284 ± 0,013	0,221 ± 0,011	15,94 ± 0,61
14/10	2018-SA-S02	SE	0,370 ± 0,020	0,427 ± 0,034	47,62 ± 1,51
15/1	2018-SA-S03	SE	0,391 ± 0,013	0,440 ± 0,036	65,56 ± 4,16
15/2	2018-SC-S01	SE	1,125 ± 0,006	0,170 ± 0,023	26,53 ± 0,54
15/3	2018-SC-S02	SE	0,115 ± 0,009	0,175 ± 0,031	14,87 ± 0,10
15/4	2018-SC-S03	SE	0,579 ± 0,011	0,131 ± 0,020	25,53 ± 2,31
15/5	2018-SD-S01	SE	0,258 ± 0,004	0,273 ± 0,015	42,08 ± 0,76
15/6	2018-SD-S02	SE	1,756 ± 0,028	0,052 ± 0,006	17,79 ± 0,14
15/7	2018-SD-S03	SE	0,691 ± 0,023	0,094 ± 0,012	25,94 ± 0,18
15/8	2018-SG-S01	SE	0,140 ± 0,007	0,379 ± 0,026	16,57 ± 0,30
15/9	2018-SG-S02	SE	0,221 ± 0,003	0,086 ± 0,009	8,810 ± 0,040
15/10	2018-SG-S03	SE	0,287 ± 0,012	0,295 ± 0,016	11,18 ± 0,51
16/1	2018-SG-S04	SE	0,313 ± 0,013	0,415 ± 0,038	7,885 ± 0,286
16/2	2018-NA-S01	NL	0,686 ± 0,005	0,171 ± 0,022	18,75 ± 0,34
16/3	2018-NA-S02	NL	1,361 ± 0,057	0,097 ± 0,015	44,36 ± 0,55
16/4	2018-NB-S01	NL	2,687 ± 0,070	0,051 ± 0,006	40,53 ± 0,28
16/5	2018-NB-S02	NL	1,772 ± 0,092	0,057 ± 0,019	41,58 ± 0,42
16/6	2018-EK-S01	ES	1,084 ± 0,015	0,227 ± 0,022	24,35 ± 0,11

Séria/číslo vzorky	Kód vzorky	Kód krajiny	c(As) μg g ⁻¹	c(Cd) μg g ⁻¹	c(Pb) μg g ⁻¹
16/7	2018-EK-S02	ES	0,894 ± 0,007	0,220 ± 0,029	20,60 ± 1,21
16/8	2018-EK-S03	ES	0,910 ± 0,010	0,357 ± 0,021	21,09 ± 0,17
16/9	2018-EC-S01	ES	1,077 ± 0,010	0,073 ± 0,006	11,76 ± 0,71
16/10	2018-EC-S02	ES	1,523 ± 0,019	0,044 ± 0,005	9,259 ± 0,168
17/1	2018-EC-S03	ES	2,700 ± 0,067	0,159 ± 0,027	18,42 ± 0,15
17/2	2018-EG-S01	ES	0,512 ± 0,010	0,357 ± 0,028	17,59 ± 0,58
17/3	2018-EG-S02	ES	0,318 ± 0,003	0,104 ± 0,008	8,346 ± 0,520
17/4	2018-EG-S03	ES	0,396 ± 0,006	0,131 ± 0,009	8,181 ± 0,389
17/5	2018-FA-S13	FI	11,94 ± 0,12	1,500 ± 0,017	18,22 ± 0,25
17/6	2018-FA-S14	FI	27,06 ± 0,06	1,034 ± 0,040	9,529 ± 0,194
17/7	2018-FA-S15	FI	4,977 ± 0,079	1,022 ± 0,019	33,27 ± 0,04
17/8	2018-FE-S22	FI	0,916 ± 0,090	0,170 ± 0,016	22,36 ± 0,08
17/9	2018-FE-S23	FI	1,593 ± 0,051	0,563 ± 0,010	34,29 ± 0,31
17/10	2018-FE-S24	FI	0,791 ± 0,019	0,208 ± 0,016	15,27 ± 0,19