

VÝSKYT JODU VE VODĚ HORNÍHO TOKU ŘEKY BLANICE

**Mgr. Martin Šeda¹⁾, Ing. Jaroslav Švehla, CSc.¹⁾,
prof. Ing. Jan Trávníček, CSc.²⁾, prof. Ing. Vlasta Kroupová, CSc.²⁾**

¹⁾ Katedra aplikované chemie, Zemědělská fakulta, Studentská 13, Jihočeská universita v Českých Budějovicích, 370 05 České Budějovice, svehla@zf.jcu.cz

²⁾ Katedra veterinárních disciplín, Zemědělská fakulta, Studentská 13, Jihočeská universita v Českých Budějovicích, 370 05 České Budějovice, travnic@zf.jcu.cz

ÚVOD

Jod poprvé izoloval průmyslový chemik B. Curtois z popelu mořských chaluh v roce 1811 a jméno mu dal později J. L. Gay-Lussac podle jeho charakteristického zabarvení (z řeckého „*ιώδης*“ = *ioeidés*, fialový). Obsah jodu v mořské soli je pouze asi $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, takže se těžba jodu z mořské vody ekonomicky nevyplácí [1]. O úrovni koncentrací jodu v našich povrchových vodách údaje nejsou. V našich stolních minerálních vodách se pohybují koncentrace jodidů od 6 do $160 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Mimořádně bohaté na jodidy jsou u nás minerální vody v Lázních Darkov v Karviné a ropné vody (solanky) v okolí Hodonína, které obsahují až desítky $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dlouhodobá konzumace minerálních vod s mimořádně vysokou koncentrací sloučenin jodu by se mohla projevit až toxickými příznaky tzv. jodismu (hyperthyreóza, Basedova nemoc) [2]. Nadbytečný přísun jodu do organismu má podobné důsledky jako jeho nedostatek – abnormální růst štítné žlázy, poruchy ve fungování a růstu organismu jako celku.

Přírodní jod je tvořen jednak jediným stabilním izotopem ^{127}I , ale také velmi malým obsahem radioaktivního izotopu ^{129}I ($T_{1/2} = 1,6 \cdot 10^7$ let; β - i γ -zářič). Tento přirozeně se vyskytující radionuklid je výsledkem samovolného rozpadu uranové a thoriové rozpadové řady v půdě a oceánech, a je též výsledkem interakce kosmického záření. Přirozený vznik ^{129}I vedl k ustálení rovnovážného poměru koncentrací mezi $^{129}\text{I} / ^{127}\text{I}$ v biosféře na hodnotě přibližně $1 \cdot 10^{-12}$. Do prostředí se ale od poloviny minulého století dostává také ze zkoušek jaderných zbraní a běžného provozu jaderných reaktorů, což vedlo k radikálnímu globálnímu zvýšení poměru $^{129}\text{I} / ^{127}\text{I}$ na hodnoty $1 \cdot 10^{-9}$ až $1 \cdot 10^{-8}$, tedy až 10 000 násobně [3,4]. Vedle těchto běžných izotopů se ještě používá tzv. „radiojod“ (^{131}I , β - i γ -zářič) s poločasem rozpadu 8 dní, který se používá v medicíně a který byl hlavní příčinou akutního radičního rizika ze spadu po havárii v Černobylu roku 1986.

Jod byl prvním stopovým prvkem zařazeným od roku 1846 mezi esenciální a byl přidáván do kuchyňské soli poprvé ve Švýcarsku již od roku 1920 [5]. Na rozdíl od koloběhu většiny biogenních prvků v životním prostředí s původem v litosféře se v něm jod vyskytuje v nízkých koncentracích. Největší globální zásobárnou jodu je zřejmě magma a oceánské sedimenty [6]. Ze sedimentů dna se jod uvolňuje do vody oceánů, která jej obsahuje průměrně 50 až $60 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jod se uvolňuje z mořské vody jednak v elementární formě a jednak jako jodované deriváty uhlovodíků, především se jedná o metyljodid s průměrnou dobou existence 8 až 13 týdnů [7]. Uvolňování jodu probíhá vlivem biochemických pochodů, fotochemické oxidace a snadné těkavosti. Tímto způsobem přechází plynné formy jodu až do vyšších vrstev atmosféry (15 až 20

km) a zde se při vhodných podmínkách mohou podílet na destrukci ozonu spolu s bromem, freony atd. [8]. Značné množství jodu je vzdušnými proudy přenášeno až nad pevninu. Během přenosu se jod přeměňuje působením slunečního záření z metyljodidu na jodidové a jodičnanové anionty [6].

Na zemský povrch přechází jod spadem, srážkami, v přímé závislosti na množství srážek a v nepřímé závislosti na vzdálenosti od oceánů. V důsledku přítomnosti přímořského aerosolu obsahujícího elementární jod a metyljodid se v přímořských oblastech nachází více jodu než ve vnitrozemí. Do vodních toků přechází jod především srážkami a uvolňováním z okolních půd. Vazebná schopnost půd pro jod je rozdílná: u písčitých je nízká, na rozdíl od půd železitých a jílovitých. V půdním horizontu je jod zastoupen nerovnoměrně, ubývá ho do hloubky v přímé závislosti na snižující se sorpční kapacitě půdy (humus, jíly). Teprve ve značných hloubkách, v místě styku zemské kůry s magmatem, lze očekávat vysoké obsahy jodu. V půdě je jod vázán poměrně silně, vyluhovatelnost vodou bývá méně než 10% [9]. Alkalické pH půd a vysoký obsah vápníku mohou snižovat biologickou dostupnost jodu a snižovat tím i jeho příjem do rostlin [5]. Rostliny přijímají jod jak z okolního vzduchu v podobě plynu i aerosolu, tak z půdy kořenovým systémem. Jod je obecně přijímán do rostlin kořeny jen obtížně. Na rozdíl od živočichů není totiž jod pro rostliny nepostradatelný.

Antropogenní zdroje, jako např. spalování fosilních paliv, průmyslová a chemická výroba, některé dezinfekční prostředky a exkrementy, rovněž vstupují do koloběhu jodu [9,10].

Cílem této práce bylo optimalizovat metodu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) pro stanovení velmi nízkých koncentrací jodu v povrchových vodách a ověřit možný vliv odběru a laboratorního zpracování vzorků na stanovenou koncentraci jodu ve vodě vodárenského úseku toku řeky Blanice.

MATERIÁL A METODY

V roce 2009 byla sledována koncentrace jodu v horním vodárenském toku řeky Blanice, v oblasti nedaleko Prachatic v jižních Čechách, se zvýšenou péčí o krajinu, s omezeným pohybem v krajině a přísnou regulací jejího využití. Vzorky vody byly odebrány dne 12.11.2009 od Puchéřského potoka až po část řeky Blanice nad Živným potokem. Pět vzorků bylo odebráno v tocích, které procházejí oblastí Národního parku Šumava (Puchéřský potok až Tetřívčí potok), ostatní vzorky jsou z povodí v Chráněné krajinné oblasti Šumava. Z vlastního toku řeky a jejích přítoků bylo z 16 odběrových míst odebráno celkem po 4 vzorcích (64 vzorky).

Vzorky vody byly na místě odběru rozděleny do dvou skupin, přičemž jedna skupina zahrnovala konzervaci vzorku ve skleněných lahvích pomocí 0,5% NH_3 a druhá skupina byla ponechána v PE lahvích bez konzervace. Vzorky z obou skupiny byly pečlivě odděleně zfiltrvány za sníženého tlaku na membránovém (MF) a na skleněném (GF) filtru o velikosti pórů 0,45 μm a následně byl obsah jodu stanoven na ICP-MS.

V dnešní době je snaha stanovovat většinu mikroelementů metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), avšak normovaná metoda pro stanovení jodu na ICP-MS existuje v ČR pouze pro stanovení jodu v potravinách [11]. K analýze jsme použili přístroj ICP-MS model PQ-ExCell, výrobce: VG-Elemental, GB. Po přípravě vzorku vody k analýze na ICP-MS (zahrnující konzervaci a filtraci) je roztok v přístroji zmlžen, atomizován a ionizován indukčně vázanou plazmou generovanou

v argonu. Ionty jsou nasávány z plazmy vakuem a soustředěny do hmotnostního filtru (quadropolu), kde jsou separovány na základě poměru hmotnost/náboj. Ionty, které prošly hmotnostním filtrem, jsou pak registrovány detektorem dopadajících iontů. Nicméně i tato metoda má svá úskalí, je nutné pracovat v naprosto čistém prostředí, vybrat vhodné stabilizační činidlo pro danou matici vzorku, vnitřní standardy i potřebnou kvalitu hnacího plynu. Při stanovení obsahu jodu ve vodách existuje mnoho faktorů potencionálně rušících stanovení, např. vliv konzervace a uchovávání vzorků (pH, teplota, světlo), vliv příměsí v použitém argonu, vhodnost a účinnost vnitřních standardů, izobarické interference, apod. Tyto problémy dále řešíme. Všechny použité chemikálie a rozpouštědla byly v čistotě *suprapur* až *ultrapur*, většinou od firmy Merck. Po celou dobu experimentu byly vzorky uchovávány za nízkých teplot a ve tmavém prostředí.

VÝSLEDKY

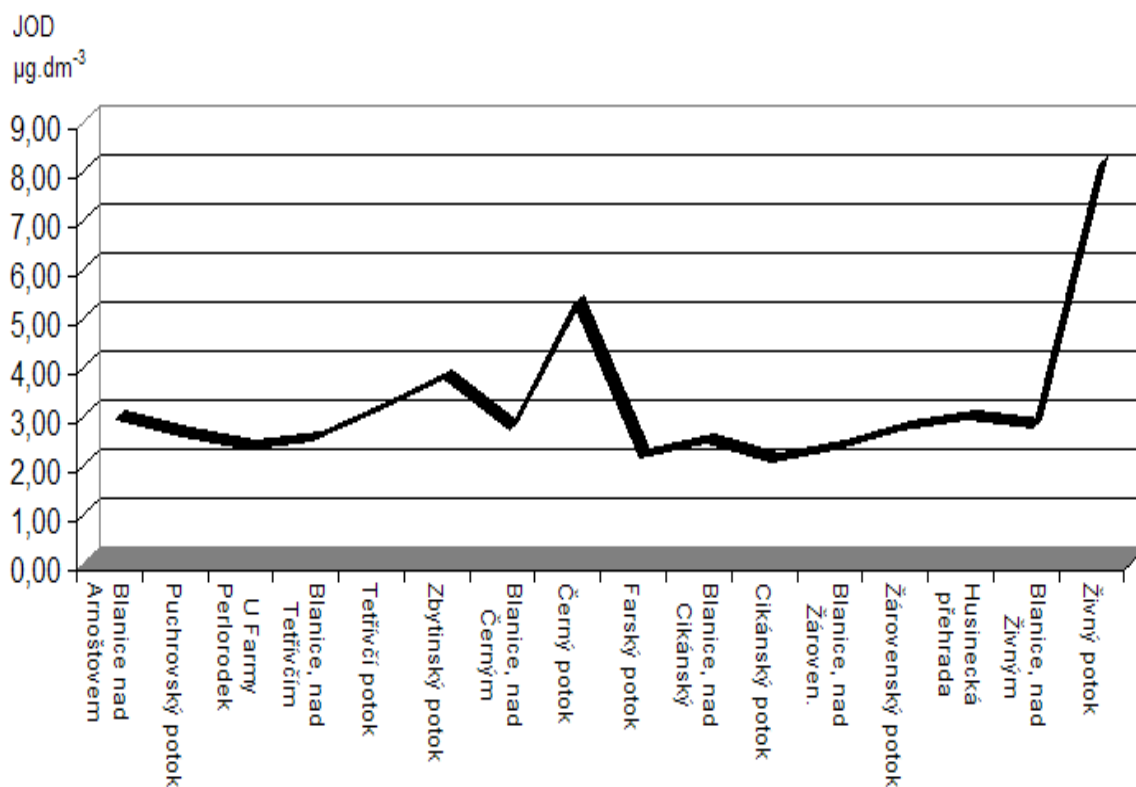
Zjistili jsme, že typ použitého filtru (skleněný a membránový) nemá prokazatelný vliv ($p < 0,05$) na obsah jodu ve vodách, filtráty ze skleněného i z membránového filtru vykazovaly téměř stejné hodnoty bez statisticky významného rozdílu (viz tabulka 1). Dále jsme prokázali, že přestože vody konzervované pomocí 0,5% NH_3 přímo na místě odběru vzorku obsahovaly průměrně o 0,1-0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ jodu více, tento rozdíl se ukázal taktéž jako statisticky nevýznamný ($p < 0,05$).

Tabulka 1. Stanovené koncentrace jodu v povrchových vodách řeky Blanice a jejích přítoků v závislosti na způsobu konzervace a filtrace vzorku. Vše uvedeno v $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Konzervační činidlo = 0,5% NH_3 . MF=membránový filtr. GF=skleněný filtr)

Lokalita / úprava	GF, bez konz.	MF, bez konz.	GF, konzervováno	MF, konzervováno
Blanice nad Arnoštovem	2,681	2,661	2,921	2,980
Puchrovský potok	2,285	2,358	2,726	2,435
U Farmy Perlorodek	2,128	2,257	2,374	2,298
Blanice, nad Tetřívčím	2,267	2,275	2,550	2,463
Tetřívčí potok	2,616	2,497	3,580	2,635
Zbytinský potok	3,603	3,682	3,687	3,796
Blanice, nad Černým	2,419	2,986	2,636	2,778
Černý potok	4,908	4,932	5,439	5,129
Farský potok	1,990	1,929	2,306	1,999
Blanice, nad Cikánským	2,315	2,354	2,530	2,415
Cikánský potok	2,117	1,848	2,076	2,032
Blanice, nad Žároven.	2,266	2,343	2,287	2,397
Žárovenský potok	2,567	2,599	2,786	2,656
Blanice pod Husineckou přehradou	2,815	2,701	2,955	2,913
Živný potok	7,625	7,985	8,099	8,151
Blanice, nad Živným	2,738	2,737	2,706	2,781

Z deseti opakovaných měření blanku (0,5% NH₃ v demineralizované vodě) byl vypočten detekční limit (DL) jako 3-násobek směrodatné odchylky (SD) a činil 0,09 µg.dm⁻³. Obdobně byla určena mez stanovitelnosti (LOQ) jako 10-násobek směrodatné odchylky (SD) a činila 0,30 µg.dm⁻³, což je v dobré shodě s použitou výchozí normou ČSN EN 15111, která vyžaduje u stanovení stopových prvků v potravinách dosažení LOQ 0,5 µg.dm⁻³. Byla použita metoda externí kalibrace v rozsahu 5 – 150 µg.dm⁻³ (n = 5), která poskytuje ideální lineární závislost v široké škále koncentrací. Správnost získaných výsledků byla ověřena použitím certifikovaného referenčního materiálu.

Kromě optimalizace metodiky samotné jsme se zabývali stanovením jodu ve vzorcích vod z povodí řeky Blanice. Průměrný obsah jodu v odebraných vzorcích byl 2,96 ± 1,39 µg.dm⁻³. Pouze 2 vzorky (12,5 %) obsahovaly více než 3 µg jodu v litru (vzorky vody z Černého potoka a Živného potoka). Nejvyšší koncentrace jodu byla stanovena ve vodě odebrané z Živného potoka (7,63 µg.dm⁻³), nejnižší ve vodě Farského potoka (1,99 µg.dm⁻³). Průměrný obsah jodu v ostatních přítocích řeky Blanice (Puchěřský potok, Tetřivčí potok, Zbytinský potok, Farský potok, Cikánský potok a Žárovský potok) byl 2,55 ± 0,49 µg.dm⁻³. Průměrný obsah jodu ve vodě vlastního toku Blanice (U Farmy perlorodek, Blanice nad Tetřivčím potokem, Blanice nad Černým potokem, Blanice nad Cikánským potokem, Blanice nad Žárovským potokem, voda z Husinecké přehrady a Blanice nad Živným potokem) činil 2,42 ± 0,24 µg.dm⁻³.



Obr.1. Průběh okamžitých koncentrací jodu podél horního toku Blanice z 12.11.2009

Ve vzorkovaném horním úseku řeky Blanice byla detekována velmi podobná koncentrace jodu ve vodě, z čehož je zřejmé, že koncentrace jodu se v průběhu toku nijak výrazně nemění a odpovídají literárním údajům [2, 7,10,12]. Průměrný obsah jodu činil $2,42 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a variační koeficient $V_{\%}$ 9,9. Zdá se, že řeka Blanice přirozeně reguluje obsah jodu ve vodě zvýšeným průtokem a nařazením vody z přítoků.

Ve vzorcích odebraných z přítoků řeky Blanice byl detekován obsah jodu obvykle v rozmezí $1,99 - 3,63 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, což je srovnatelné s hodnotami v řece Blanici. Pouze dva přítoky vykazovaly zvýšené hodnoty jodu: Černý potok ($4,91 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) a Živný potok ($7,62 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Zvýšená koncentrace jodu v Živném potoku je přisuzována vlivu města Prachatic, které vypouští vyčištěnou odpadní vodu do zmíněného toku. Zdá se tedy, že ani čistírna odpadních vod asi zcela nedokáže jod zachytit. Toto je součástí našeho dalšího bádání.

ZÁVĚR

Použitá metoda ICP-MS má pro stanovení velmi nízkých koncentrací jodu několik zásadních výhod: Je prvkově specifická, bez izobarické interference pro ^{127}I , je rychlá a citlivá (dosazený detekční limit = $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Umožňuje také stanovit ve vzorku současně mnoho dalších prvků, protože se jedná o multielementární techniku. Má však také svá úskalí: přístroj má velkou pořizovací cenu, značné provozní náklady a vyžaduje zkušeného operátora.

Zvolená úprava vzorků a metodika stanovení na ICP-MS jsou vhodné i pro stanovení velmi nízkých koncentrací (od $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) tohoto analytu. Nalezené koncentrace jodu v povrchových vodách jsou v dobré shodě s literárními údaji a proto lze tuto metodu doporučit k širšímu použití.

Z průběhu koncentrací jodu podél horního vodárenského toku řeky Blanice vyplývá, že zdrojem jodu jakož i dalších prvků v povodí jsou především ty antropogenně nejvíce zatížené přítoky – Černý a Živný potok. Samočistící schopnosti toku ve studovaném úseku však dokáží korigovat tyto zvýšené vnosi jodu z některých více znečištěných přítoků téměř na původní nízké hodnoty jaké jsou v prameništi.

Poděkování

Práce byla součástí výzkumného záměru ZF JU v ČB: MSM 6007665806 a též projektu NAZV QH92040.

Literatura

1. Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (2006). Chemistry of the elements. *Oxford*: Elsevier. 1341 p.
2. Pitter, P. (2009). *Hydrochemie*. Praha: VŠCHT. 592 p.
3. Cox, J. C., & Pickford, C. J. (1992). Determination of Iodine-129 in Vegetable Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 635 - 640.
4. Hu, Q. H., Rose, T. P., Zavarin, M., Smith, D. K., Moran, J. E., & Zhao, P. H. (2008). Assessing field-scale migration of radionuclides at the Nevada Test Site: "mobile" species. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99 (10), 1617-1630.
5. Oliver, M. A. (1997). Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48, 573-592.

6. Muramatsu, Y., Yoshida, S., Fehn, U., Amachi, S., & Ohmomo, Y. (2004). Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74 (1-3), 221-232.
7. Tagami, K., & Uchida, S. (2006). Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers. *Chemosphere*, 65 (11), 2358-2365.
8. Bassford, M. R., Nickless, G., Simmonds, P. G., Lewis, A. C., Pilling, M. J., & Evans, M. J. (1999). The concurrent observation of methyl iodide and dimethyl sulphide in marine air; implications for sources of atmospheric methyl iodide. *Atmospheric Environment*, 33 (15), 2373-2383.
9. Fuge, R. (2007). Iodine deficiency: An ancient problem in a modern world. *Ambio*, 36 (1), 70-72.
10. Ren, Q., Fan, J., Zhang, Z. Z., Zheng, X. Y., & DeLong, G. R. (2008). An environmental approach to correcting iodine deficiency: Supplementing iodine in soil by iodination of irrigation water in remote areas. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 22 (1), 1-8.
11. ČSN EN 15111: 2007. Potraviný – Stanovení stopových prvků – stanovení jódu metodou ICP MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Praha: Český normalizační institut, 2007. 12 s.
12. Stewart, A. G., Carter, J., Parker, A., & Alloway, B. J. (2003). The illusion of environmental iodine deficiency. *Environmental Geochemistry and Health*, 25 (1), 165-170.