

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: B4131 Zemědělství

Studijní obor: Agroekologie

Katedra: Katedra aplikované chemie

Vedoucí katedry: Ing. Martin Křížek, CSc.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Charakter antropogenní kontaminace půd olovem

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

Autor bakalářské práce:

Monika Novotná

České Budějovice, duben 2010

Děkuji touto cestou vedoucímu bakalářské práce Ing. Jaroslavu Švehlovi, CSc. za vedení, odbornou pomoc poskytnutou při zpracování této práce a hlavně za spoustu hodin, které mi věnoval. Také bych ráda poděkovala svým rodičům za umožnění studia na Jihočeské univerzitě.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně na základě vlastních zjištění a materiálů uvedených v seznamu použité literatury.

Dále prohlašuji, že v souladu s 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě v databázi STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích, dne 16.4.2010

.....

Anotace

Cílem práce je jednak shrnout informace získané z literatury o vlastnostech olova a jeho geochemické pozici zejména v lesních půdách a dále na konkrétní kontaminované lokalitě posoudit dle izotopické signatury pravděpodobný původ olova v půdě studované oblasti. Sestavený literární přehled se týká především vlivu, zdrojů a účinků olova na životní prostředí, dále charakteristika lesních půd, jejich chemismus a také jejich degradace. Experimentální část popisuje charakteristiku odběrových míst, pracovní postupy odběru a zpracování vzorků k analýze, použité chemikálie a výsledky analýz. Obsah EDTA-extrahovatelného (biodostupného) olova v odebraných půdách je nejvíce kumulován v humusových (H) organických horizontech, protože mají největší sorpční kapacitu. Námi zjištěné průměrné obsahy EDTA-extrahovatelného olova v hodnocených lesních půdách se pohybují v rozpětí 8,5 – 28,6 mg.kg⁻¹ suš. se střední hodnotou 17,6 mg.kg⁻¹ suš. Pouze na třech z osmi odběrových místech (Velká niva, Vrch Chlustov východ a Radvanovické sedlo-smrčina) přesahují zjištěné obsahy 30 mg.kg⁻¹ suš. Zjištěné izotopické poměry v lokalitách Velká niva (smrčina východně od Lenory) a Radvanovické sedlo (smrčina a bučina jižně od Lenory) jsou podobné již dříve zjištěné signatuře olova v sedimentech Vltavy pod Lenorou.

Klíčová slova : EDTA , izotopy olova, olovo, půda

ABSTRACT

The goal is both to summarize information obtained from the literature on the properties of lead and its geochemical position especially in forest soils and the specific contaminated site to assess the isotopic signatures as the likely origin of lead in soil study area. Compiled a literary review mainly concerns the influence, resources and effects of lead on the environment, the characteristics of the soil, their chemistry and their degradation. The experimental section describes the characteristics of the sampling sites, techniques of collecting and processing samples for analysis, the chemicals used and the analysis results. EDTA-extractable content (bioavailability) of lead in soil samples is the most accumulated in the humus (H) organic horizons, because they have the greatest sorption capacity. We found average levels of EDTA-extractable lead in forest soils assessed range from 8.5 to 28.6 mg.kg⁻¹ DM with a mean of 17.6 mg.kg⁻¹ DM only three of the eight sampling sites (Large niva, and East Hill Chlustov Radvanovické saddle spruce forest) exceed found containing 30 mg.kg⁻¹. Observed isotopic ratios in large floodplain locations (from the spruce forest east Lenora) and Radvanovické saddle (spruce forest and beech wood from south of Lenora) are similar to those already previously identified signature of lead in river sediments by Lenora.

Keywords: EDTA, isotope lead, lead, soil

OBSAH

1 Úvod.....	1
1.1 Cíl a hypotéza.....	2
2 Literární přehled.....	3
2.1 Znečištění životního prostředí olovem v historii.....	3
2.2 Charakteristika olova.....	3
2.2.1 Výskyt.....	3
2.2.2 Výroba.....	4
2.2.3 Použití.....	4
2.3 Vliv olova na životní prostředí.....	4
2.3.1 Distribuce v životním prostředí, v potravinách a v živých organismech.....	4
2.3.2 Zdroje olova v životním prostředí.....	5
2.3.3 Olovo v odpadních vodách a v pevných odpadech.....	7
2.4 Účinky olova.....	7
2.5 Sloučeniny těžkých kovů v půdě.....	8
2.5.1 Sorpce iontů v půdě.....	9
2.5.2 Adsorpce.....	10
2.5.3 Degradace.....	11
2.6 Půdní horizonty.....	12
2.7 Metody stanovení olova.....	14

2.8 Izotopy olova a možnosti stanovení.....	15
2.8.1 Základní vlastnosti izotopů olova.....	15
2.8.2 Analýzy izotopů olova.....	16
3 Metodika.....	17
3.1 Popis lokalit u Lenory.....	17
3.2 Materiál.....	19
3.3 Příprava vzorku pro analýzu.....	19
3.4 Použité analytické metody.....	19
4 Výsledky a diskuze.....	22
5 Závěr.....	30
6 Literatura.....	32
7 Přílohy	
8 Seznam zkratk	

1 Úvod

V přírodě je olovo všudypřítomné jako většina stopových prvků, průměrná koncentrace je kolem 36. místa prvků v zemské kůře. V posledních 50 letech bylo velké množství olova extrahováno z rud, koncentrováno a znovu uvolněno do životního prostředí v podobě např. tetraethylolova v olovnatém benzínu.

Zvířata jsou tak vystavena zdravotním rizikům a jejich tělní tkáň a tekutiny mohou obsahovat více olova než by odpovídalo přirozenému pozadí. Novorozenci a děti mohou být ohroženi, pokud se nadechnou prachu s navázanými polutanty. Obsah olova v krvi je obecně přijímán jako ukazatel zatížení organismu. Hlavním zdrojem chyb při stanovení olova v životním prostředí a biologických vzorků je sekundární kontaminace, která může nastat při odběru vzorků a i během vlastní analýzy.

Olovo vstupuje do životního prostředí v průběhu výroby, užívání, recyklací olovnatých sloučenin, při spalování fosilních paliv (uhlí, benzín), z užití minerálních umělých hnojiv, odpadních vod atd. Odhady emisí z individuálních zdrojů olova ukazují, že v atmosféře jsou důležitější antropogenní zdroje, kterých je více než zdrojů přírodních. Kontaminace atmosféry olovem je dle odhadu stará 5000 let (mladší doba kamenná-neolit), začala, když bylo provedeno první nedokonalé tavení rudy v jihozápadní Asii (Mezopotámie). Tehdejší světová produkce olova byla za rok přibližně 200 tun. Izotopické studie olova mohou poskytnout informace o znečištění různých částí životního prostředí. Olovo je toxický prvek, který nemá žádné známé funkce v biologických systémech.

1.1 Cíle a hypotéza

Cílem práce je jednak shrnout informace získané z literatury o vlastnostech olova a jeho geochemické pozici zejména v lesních půdách a dále na konkrétní kontaminované lokalitě posoudit dle izotopické signatury pravděpodobný původ olova v půdě studované oblasti.

Hypotéza: „Sklárna v Lenoře byla zdrojem kontaminace lesních půd olovem i v širším okolí několika kilometrů od zdroje.“

2 Literární přehled

2.1 Znečištění životního prostředí olovem v historii

Historie globálního znečištění byla sestavena z chronologické evidence depozice olova v polárních vrstvách sněhu, ledu, mořských sedimentech a letokruzích stromů. V roce 1920 byly poprvé přidány do benzínu alkyly olova, nastalo náhlé zvýšení olova v atmosféře a to zapříčinilo záznamy v dokumentech a biologických mediích (Merian et al., 1991). Snad nejlepší chronologický záznam je z polárních ledových vrstev, z kterého lze zjistit látky, které se tam vyskytují až tisíc let. Historie olova byla zkoumána u člověka analýzou zubů ze starověku. Celkové studie dokazují výrazné zvýšení olova v těle a zubech člověka z minulých moderních generací, než ve starší době železné (Merian et al., 1991). Většina vědců se shodla, že ke zvýšení olova přispěly v moderní době vodovody, nádoby atd. Dále se zdá, že koncentrace olova v lidských kostech se zvýšila v důsledku metalurgických procesů zvýšení olova už během středověku a římské říši (Merian et al., 1991). Existuje hypotéza, že chronická otrava olovem z vodovodů, nádob a doslazování vína „olovněným cukrem“ vyšších společenských tříd Římanů vedla nebo alespoň významně napomohla k pádu impéria (Šimek, 2004). V průběhu éry Římské říše se výroba zvětšila na 80 000 tun olova za rok (Adriano, 2001). Začátkem 20. století, se dále zvětšila o 1.10^6 tun za rok, došlo k přidávání olova do benzínu, což přispělo k dalšímu znečištění atmosféry (Bollhofer and Rosman, 2001).

2.2 Charakteristika olova

2.2.1 Výskyt

Olovo je přirozeně se vyskytující prvek, lze jej nalézt ve všech složkách životního prostředí (ovzduší, půdách, horninách, sedimentech, vodě) a ve všech složkách biosféry. Průměrné množství olova odhadované na základě literárních údajů je 16 ppm. Nejdůležitější minerály olova jsou galenit, uhličitan olovnatý a sírany olova. Galenit obsahuje i zinek a malé množství mědi, železa, kadmia a dalších kovů (Merian et al., 1991). Těžké kovy v atmosféře vstupují do půdy ve formě oxidů, křemičitanů, uhličitanů, síranů, siřičitanů. V imisích z vysokotepečných zdrojů se uplatňují spečené a nebo sklovité aglomeráty obsahující těžké kovy (Hronec, 1996).

2.2.2 Výroba

Výroba olova z rudy zahrnuje několik kroků a to těžbu, zpracování surové rudy, pražení, redukci a rafinaci. Do prvních kroků zpracování rud olova patří hornictví, drcení, mletí atd. Výsledný materiál se označuje jako aglomerační. Aglomerační materiál se smíchá s koksem a je dopraven do pece. Vzduch je vháněn ve spodní části pece a tím je dodán kyslík pro spalování koksu, což je potřebné pro tavení a vzniku olova a strusky. Ostatní kovy přítomné v rudě zůstávají v roztoku, který vře. Olovo se shromažďuje ve spodní části pece, navazující proces rafinace se skládá z několika procesů (Merian et al., 1991).

2.2.3 Použití

Olovo se stále používá při výrobě autobaterií. A donedávna také ve výrobě tetraethylolova a tetramethylolova používaného do benzínu. Pigmenty z olova se používaly do nátěrů na ocelové konstrukce, na dálnice a pro ostatní venkovní použití. Použití olova pro interiérové barvy v domech je zakázáno (Merian et al., 1991). Chemické sloučeniny olova se používají do skla (olovnatý křišťál), keramiky a jako stabilizátory v plastech. 20% ze světové výroby olova se užívá pro olovené plechy, opláštění kabelů, pájky, střelivo, slitiny, trubky, závaží a zátěže (Merian et al., 1991). Výroba tetraethylolova a tetramethylolova se snižuje, aby výfukové zplodiny z aut nezamožovaly životní prostředí. Většina olova se vyprodukuje v hutích (Merian et al., 1991). Olovo se používá v mnoha aplikacích a je ze všech těžkých kovů rozšířeno v prostředí nejvíce. Pro svoje vlastnosti, zejména nízký bod tání (327°C), se používalo v minulosti za různým účelem, např. na nádoby a vodovodní trubky, v některých zemích, jako např. ve Velké Británii, se stále používá jako součást konstrukcí střech, okapů apod. Olovené broky způsobují otravy postřelené zvěře a ptáků a jejich predátorů (Šimek, 2004).

2.3 Vliv olova na životní prostředí

2.3.1 Distribuce olova v životním prostředí, v potravinách a v živých organismech

Olovo v horninách je často v koncentracích 10-20 mg.kg⁻¹. Granitické horniny mají obvykle vyšší úroveň než ty čedičové. Hlášená průměrná koncentrace (EAD) je v normální půdě v rozmezí 10-40 mg.kg⁻¹ sušiny (ppm) (Merian et al., 1991). Obecně platí, že půdy mají tendenci odrážet složení matečných hornin. Vzhledem k ukládání

atmosférického olova v horní vrstvě půdy, tyto obvykle obsahují vyšší množství olova, než hlubší vrstvy (Merian et al., 1991). Významná koncentrace olova v povrchových půdách byla nalezena zejména v oblastech měst a v blízkosti rušných silnic. Olovo lze nalézt v přírodních vodách, včetně dešťové vody, sněhu a ledu, bylo nalezeno v povrchových, podzemních a pramenitých vodách i v oceánu (Merian et al., 1991). Obsah olova v jezerních a říčních vodách je obvykle v rozmezí 0,1-10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Vždy je nutné rozlišovat rozpuštěné olovo a prašný aerosol. EAD úrovně v zemi a pramenitých vodách se mohou lišit v širokém rozmezí v závislosti na zvláštních geochemických podmínkách (Merian et al., 1991). Průměrná koncentrace olova na vodní hladině oceánů závisí na emisích a je asi 0,01-0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, v hlubokých oceánských vodách se pohybuje přibližně od 0,001 do 0,004 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrace na povrchu oceánů v posledních letech spíše klesá. Mořské prostředí obsahuje méně kontinentálního vzduchu. Spalování olovnatého benzínu představuje hlavní zdroj atmosférického olova, více olova je v ovzduší měst než na venkově (Merian et al., 1991). Hlavním zdrojem znečištění životního prostředí olovem je jeho tavení, průmysl a městské činnosti (Peralta-Videa, et al., 2009).

Olovo je rozšířené hlavně jako znečišťující látka v půdě. Ta vzniká obecně z minerálů, průmyslových odpadů a z atmosférického spadu. Půda má velkou kapacitu imobilizovat olovo, protože jíla a organická hmota ho absorbují. Obsah olova v půdě se zvyšuje s klesající velikostí částic. Tam kde jsou půdy kyselé, je olovo mobilnější pro příjem rostlinami. Hlavní množství olova se v půdě kumuluje rostlinami a z toho důvodu ho nacházíme i v potravě. Olovo vstupuje do těla přijímáním potravy nebo vdechnutím prachu (Oliver, 1997).

2.3.2 Zdroje olova v životním prostředí

Zdroje kontaminace poukazují na to, že gravitační depozice, t.j. přísun deštěm, sněhem, kroupami, sedimentujícím prachem je důležitý mechanismus pro obohacení ekosystému olovem (Hronec, 1996). Odhady rozptýlení emise olova do životního prostředí naznačují, že atmosféra je hlavní primární příjemce. Mobilní a stacionární zdroje emisí olova mají tendenci soustřeďovat se v oblastech s vysokou hustotou obyvatelstva, a v blízkosti hutí (Merian et al., 1991). Ekotoxikologický efekt olova je lokalizován především na městskou zástavbu, ze kterého může docházet k atmosférickému transportu (Kalač, 1998).

Olovo se ve formě imisí může dostávat i do povrchových vod, rostlin a tak jsou začleněny

do potravního řetězce zvířat a člověka. Atmosférické olovo je také důležitou součástí prachu ulic. Tyto imise zvířata i lidé vdechují (Merian et al., 1991).

Hlavní emise olova dříve pocházela ze spalování olovnatého benzínu. Organické olovo se používalo ve formě tetramethylolova a tetraethylolova v automobilech. Některé zprávy naznačují, že automobilová doprava přispívala asi 90 % z celkové atmosférické emise olova (Merian et al., 1991). Nicméně i používání bezolovnatého benzínu, motorové nafty a leteckého paliva i nadále přispívá k vypouštění emisí do atmosféry. Tetraethylolovo (TEL) a tetramethylolovo (TML) se proto vyskytovalo nejvíce v městských aglomeracích od 5 do 200 $\mu\text{g m}^{-3}$. Odpařování automobilových emisí nespáleného TML nebo TEL jsou hlavními zdroji emisí v garážích, čerpacích stanicích a na rušných ulicích v centru města. Hlavní část organického olova je v plynné fázi (Merian et al., 1991). Obvykle organické olovo činí 5 - 10% v městských oblastech. Tyto částice podléhají koagulaci a růstu, v atmosféře mohou zůstat 7 - 30 dní a jsou odneseny několik kilometrů dál. Větší částice vznikají v důsledku aglomerace menších částic a kondenzují ve srážkách (Merian et al., 1991). Olovo z benzinových spalin kontaminuje podél silnic nejen půdu a rostliny, ale sekundárně i malé savce a další živočichy žijící v těchto biotopech (Cibulka a kol., 1986).

Bývalé používání olovnatého benzínu představovalo jeden z hlavních zdrojů globálního znečišťování v období mezi 1940 - 1980. Organokovové olovo do benzínu bylo tvořeno tetraethylolovem ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (TEL), tetramethylolovo $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (TML) (Komárek a kol., 2007). Izotopické složení olova používané do benzínu je charakteristické poměrem izotopů $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, poměry olova vyskytující se v rudách, se pohybují na celém světě v rozmezí 16,0-18,5 a 1.19-1.25 (Komárek a kol., 2007). Výjimkou je běžně používané olovo v Austrálii, které se vyznačuje extrémně nízkými poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1.03 - 1.10). Na druhou stranu v USA v Mississippi Valley má olovo izotopické složení ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 20.0$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.31-1.35$). Izotopické složení olovnatého benzínu bylo do jisté míry závislé na ekonomických faktorech jako je jeho dostupnost a cena (Komárek a kol., 2007).

Znečištění okolo hutí se může dostat do oblastí 5 - 10km vzdálených. Dalším zdrojem emisí olova je uhlí z tepelných elektráren, ze spaloven tuhých odpadů, z čistíren odpadních vod, odpadních olejů, z výroby olovnatého skla, akumulátorů, atd. (Merian et al., 1991). Spalování uhlí bylo a je dalším významným antropogenním zdrojem, který

ovlivňuje izotopické složení olova v půdách a to hlavně poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. V evropském uhlí se pohybuje signatura $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí (1.16 - 1.21) (Komárek a kol., 2007). Místo olova se nyní jako aditiva benzínu stále více prosazují podstatně méně škodlivé sloučeniny manganu. V současné době se nejvíce olova používá v elektrických akumulátorech (jako Pb a PbO_2). Sklárky a také provozy pro recyklaci olova z akumulátorů jsou významnými bodovými zdroji znečištění prostředí olovem (Šimek, 2004).

2.3.3 Olovo v odpadních vodách a v pevných odpadech

Odpadní vody obsahují dešťovou vodu s prachovými částicemi olova. Studie v USA ukazují, že koncentrace olova, které může být přítomno v rozpuštěné vodě, se pohybuje v širokém rozmezí, v závislosti na hustotě průmyslových emisí a klimatických faktorech. Hodnoty se pohybují od deseti do několika set, v některých oblastech i několik tisíc $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Komunální odpad obsahuje asi 0,3 mg/kg olova. Při spalování vzniká struska a ze skládek odpadů může olovo prosakovat při nižších hodnotách pH (Merian et al., 1991). V komunálních odpadech a odpadních nečistotách jsou těžké kovy vázané na oxidy železa, manganu a někdy ve formě organických komplexů (Hronec, 1996).

2.4 Účinky olova

Co se týče vlivu olova na půdní organismy se zdá, že jsou více citlivé na znečištění olovem než rostliny. Změnou ve složení bakteriálních populací můžeme zjistit účinky olova (Merian et al., 1991). Tyto změny na organismu mohou být drastické. Obvykle jsou menší dopady na jílových a rašelinových půdách v porovnání s písčitymi půdami. Olovo v půdě silně imobilizují huminové frakce. Příjem olova přes kořenový systém závisí na množství dostupného olova v půdě. Rostliny, které absorbují živiny z hlubších vrstev půdy, mohou získat méně olova (Merian et al., 1991).

Sloučeniny tetraalkylolova (R_4Pb), které se uvolní do životního prostředí, se podrobí dealkylaci způsobené fotolýzou a chemickou degradací v atmosféře. Primární produkt rozkladu je trialkylolovo, které je nejstabilnější a má nejvíce toxických derivátů (Merian et al., 1991). Toxicitu sloučenin trialkylolova do značné míry určuje délka uhlovodíkového řetězce. U vysokých koncentrací byly pozorovány toxické účinky v základních procesech jako je fotosyntéza, růst, vývoj, mitóza. Obvykle však atmosférické

koncentrace jsou příliš nízké, aby způsobily takové nepříznivé účinky na rostlinách (Merian et al., 1991). Přebytek olova potlačuje klíčivost semen, růst rostlin, syntézu chlorofylu a další účinky. Několik studií ukázalo, že většina absorbovaného olova zůstane v kořenech, a proto je kořen první překážkou pro přesun látek do dalších částí rostlin (Peralta-Videa et al., 2009).

Migrace prvků v půdě a míra jejich sorpcí ovlivňují množství prvků dostupné kořenem rostliny. K distribuci olova v rostlinách je potřebné uvést, že pokud převažuje kořenový příjem Pb, nejvíc se kumuluje v kořenech rostlin a translokací do nadzemních částí je minimální. Je známé, že povrchová depozice Pb na rostlinách je odstranitelná omýváním vodou - např. mytí ovoce, zeleniny je možné snížit celkový obsah Pb o 30 - 70 %. K odstraňování Pb z povrchu listů rostlin může docházet i samostatně v důsledku smytí deštěm nebo větrem (Hronec, 1996).

Olovo způsobuje nespavost, únavu, nervové poruchy. K závažnějším problémům patří zkřivení obličeje, prstů ruky (tzv. olovněný dráp), svalové křeče (Peralta-Videa et al., 2009). Olovo narušuje tvorbu hemoglobinu, funkci ledvin, poškozují mozek. Zvláště nebezpečné je pro děti (rychlý růst mozku) a může způsobovat mentální retardaci (Šimek, 2004). Olovo má afinitu k atomům síry a dusíku, což vede k ovlivnění funkce některých enzymů (enzymový jed). Má tendenci se kumulovat v kostní dřeni a tím snižovat tvorbu červených krvinek, což může vést až k anémii. Příčinou je inhibice enzymů katalyzujících syntézu hemu (Kalač, 1998). Hyperaktivita, anorexie, snížená aktivita u dětí, nízký inteligenční kvocient, a špatné školní výsledky byly pozorovány u dětí s vysokou koncentrací olova v krvi. Olovo prochází placentou během těhotenství a bylo spojeno s nitroděložním potratem, předčasným porodem a nízkou porodní váhou (Papanikolaou, 2005).

Akutní toxické koncentrace u dětí v krvi: $[Pb] \geq 45 \mu\text{g/l}$ (krev); u dospělých $[Pb] \geq 70 \mu\text{g/l}$ (Peralta-Videa et al., 2009). Na rozdíl od rtuti nedochází k biokumulaci olova tak výrazně v potravních řetězcích, protože rtuť se díky lipofilnímu charakteru svých organických forem může kumulovat v tukových tkáních. Většina olova se po kontaminaci nachází v krvi, později přechází do měkkých tkání včetně mozku (Šimek, 2004).

2.5 Sloučeniny těžkých kovů v půdě

Formy existence iontů těžkých kovů závisí na pedologických procesech v půdě a to na pH, humusu, redox potenciálu a také na vnějších faktorech jako je teplota, srážky, eroze. Proto zůstávají některé prvky v ornici a jiné se vyplaví ven (Merian et al., 1991). Kromě původního obsahu různého množství těžkých kovů, jsou do půdy dodány suchou a mokrou depozicí a agronomickými přípravky jakými jsou například hnojiva (Merian et al., 1991). Obvykle jsou kovy přítomné v půdě jako součást materiálu matečné horniny nebo dalších minerálních látek sekundárního původu. Srážejí se s jinými sloučeninami půdy, váží se na iontovýmenná místa, kovové oxidy nebo hydroxidy, jílové minerály a organickou hmotu, jsou také rozpuštěné v půdním roztoku ve formě komplexů s anorganickými nebo organickými ligandy, obsažené v mikroorganismech, rostlinách nebo živočiších (Merian et al., 1991). Stupeň jejich mobility, aktivity a biologické dostupnosti je ovlivněn mnoha faktory, zejména pH, teplotou, redox potenciálem, kationty pevných fází, konkurencí s ostatními kovovými ionty (Merian et al., 1991).

Hodnota pH půdy ovlivňuje rozpustnost solí, sorpční schopnost půdy, mobilizace prvků. V důsledku činnosti mikroorganismů, které jsou charakteristické pro organické půdy, dochází ke zvýšení mobilizace rezervních látek v půdě. Činnost mikroorganismů může při vyšších rostlinách vést k zbrzdění příjmu živin (Hronec, 1996).

2.5.1 Sorpce iontů v půdě

Sorpční vlastnosti jsou schopnost půdy fyzikálně - chemickými mechanismy poutat zejména kationty jedno- a dvojmocných prvků (Na, K, Ca, Mg), dané především obsahem organických a minerálních koloidů v půdě (humus, jíly). Rozlišujeme především výmennou sorpční kapacitu (hodnotu T), vyjadřující celkovou poutací mohutnost zeminy, a stupeň nasycení sorpčního komplexu (hodnotu V), který značí skutečné zastoupení uvedených kationtů v % hodnoty T (Tomášek, 2000).

Dochází k výměnám mezi ionty na površích půdních koloidů a mezi ionty v půdním roztoku. Záporný povrchový náboj nese většina půdních koloidů, a proto se zde poutají a vyměňují zejména kationty (Šimek, 2004). Kationtová výměnná kapacita (KVK, tedy CEC = cation exchange capacity) je měřítkem schopnosti poutání a výměny kationtů. Humusové látky a jílové minerály mají ve většině půd hlavní roli v sorpci kationtů (Šimek,

2004). Půdy na ně chudé mají obecně nízkou sorpční kapacitu a polutanty jimi snadno pronikají do podloží a do spodních vod. Na jejich valenci, na průměru (velikosti v hydratované formě) a na složení okolního půdního roztoku závisí schopnost výměny určitých iontů za jiné ionty (Šimek, 2004). Menší schopnost výměny mají větší hydratované ionty než menší ionty se stejnou valencí. Obecně platí, že při vyšším pH jsou silněji poutány kationty těžkých kovů. Když se pH půdy snižuje, ionty H^+ vytěsňují a nahrazují na povrchích půdních koloidů kationty. Následkem toho jsou ionty těžkých kovů v půdě mobilnějšími a mohou být snadněji přijímány rostlinami a zřejmě i mikroorganismy (Šimek, 2004). Některé ionty mají tendenci vytěsnit a nahradit sorbované ionty za jiné. Tuto schopnost lze pro některé kovy relativně vyjádřit posloupností $Pb > Cu > Zn > Cd$. Zvýšená koncentrace olova může vést ke zvýšené mobilitě zinku či kadmia, které pak mohou být v daleko větší míře přijímány rostlinami (Šimek, 2004).

Sorpční schopnost půdy je nejčastěji charakterizovaná distribučním koeficientem K_d , který je definovaný množstvím prvku sorbované půdou a v půdním roztoku. Čím je hodnota distribučního koeficientu vyšší, tím je pevněji poutaný půdou a v o to nižší koncentraci se bude nacházet v půdním roztoku a tím méně bude přijímán rostlinami (Hronec, 1996).

2.5.2 Adsorpce

Hlavními představiteli sorpčních materiálů jsou jílové minerály, u nichž se vytváří záporný náboj jako důsledek náhrad v krystalové mřížce. Druhá skupina je tvořena složkami, jejichž náboj se mění v závislosti na pH půdního roztoku, a nebo četností reakcí, které probíhají s ionty (Merian et al., 1991). Množství adsorbovaného kationtu závisí na typu půdní složky. Ukazuje se, že jílové minerály adsorbují daleko menší množství než ostatní sorbenty, jakými jsou oxidy a organická hmota. Adsorpci kovů mohou ovlivnit také anionty (Merian et al., 1991). Při obvyklém obsahu fosfátů bylo pozorováno určité zvýšení adsorpce v důsledku vyššího záporného náboje na povrchu. Naopak, vysoký obsah fosfátů potlačoval adsorpci na hydroxidu hlinitém. Zjistilo se při měření, že adsorpce kovových iontů na goethit má následující sestupné pořadí: $Cu > Pb > Zn > Co > Ni > Mn$ (Merian et al., 1991). Pro hematit bylo pořadí Pb a Cu opačné. Obecně, se vzrůstajícím pH kapacita půd vůči většině kovových iontů vzrůstá, ale mobilita kationtů

klesá (Merian et al., 1991). Relativní mobilita v závislosti na pH v půdě je pro olovo malá. Při výzkumu mobility se často pracuje s koncentrací kovů vyšší, než jaká je běžná pro přirozené systémy. Pokud je překročena rozpustnost produktu (např. kvůli vzniku hydroxidu či uhličitanu), míra adsorpce může být zkreslena srážením (Merian et al., 1991).

Nejčastěji sorbovány na humusové látky jsou nedisociující a nepolární organické látky - tyto polutanty se proto nejčastěji hromadí ve svrchní vrstvě půdy bohaté na organickou hmotu. Do jisté míry charakterizují koeficienty K_d , K_{ow} a K_{oc} chování organických polutantů v půdě. Je zřejmé, že se liší svými vlastnostmi různé polutanty a z toho plyne i jejich odlišné chování (pohyblivost, perzistence) (Šimek, 2004). Většina organických polutantů je málo rozpustná ve vodě, a proto se z půdy nevymývají. Do spodních vod se dostávají spolu s částicemi, na kterých jsou sorbovány (Šimek, 2004). I z pohledu jejich degradace je adsorpce organických polutantů v půdě důležitá. Kromě vlastností půdních minerálních koloidů a organických látek a přítomnosti vody v půdě ovlivňují rychlost rozkladu organických látek v půdě; pH, teplota, dostupnost kyslíku a živin a pochopitelně vlastnosti samotné látky, tj. struktura její molekuly, toxicita látky i rozkladných produktů atd. Abiotická degradace zahrnující např. hydrolýzu, oxidačně - redukční reakce, volatilizaci do atmosféry a fotolýzu účinkem záření probíhá i kromě biologického odbourávání (Šimek, 2004).

Specifická adsorpce těžkých kovů půdními minerály se dává do vztahu s hydrolýzou iontů a vzrůstá se schopností tvořit aquakomplexy v pořadí $Cd < Ni < Co < Zn < Cu < Pb < Hg$. V souladě s touto teorií se potvrdil relativní pokles mobility těžkých kovů v kyselých půdách v pořadí $Cd > Ni > Zn > Mn > Cu > Pb$ (Hronec, 1996).

2.5.3 Degradace půd

Od začátku průmyslové revoluce dochází v některých našich oblastech k degradaci lesních půd průmyslovými exhaláty, a to jak pevnými (popílek), tak i plynými zplodinami (SO_2 , SO_3 , F atd.) (Pelíšek, 1964). Popílek chrlený s kouřem a usazující se na půdě obsahuje kolísavé množství siřičitanů vedle stop mědi, chrómu, olova, arzenu, vanadu, zinku a dalších prvků (Pelíšek, 1964). Svrchní půdní vrstvy v oblastech zamořených kouřem a popílkem vykazují značný obsah siřičitanů (0,1 - 0,4 %) a zvýšení půdní kyselosti až na 2,8 - 3,8 pH (Pelíšek, 1964). Kromě nepříznivých vlivů na

chemismus a na organický život v půdě (pokles druhů i jedinců v edafonu) se zpomaluje rozklad organických látek v povrchové vrstvě půdy, což vede k hromadění surového humusu. Kromě přímého škodlivého působení oxidu siřičitého na rostlinu se podílejí při odumírání pletiv i resorbovaná nadměrná množství olova, zinku a mědi z půdy (Pelíšek, 1964).

2.6 Půdní horizonty v lesních půdách se dělí dle Němečka (2001) na detailu podtypy následovně:

Horizonty nadložního humusu lesních půd

Anhydrogenní horizonty nadložního humusu vznikají na propustných půdách, které nejsou zamokřené.

horizont opadanky - L

Horizont opadanky je tvořen relativně čerstvým rostlinným opadem (jehličím, listím, větvičkami, kůrou, odumřelými částmi rostlin) bez známek zjevného rozkladu, takže je jeho původ snadno rozeznatelný.

Horizont nové opadanky Ln je tvořen čerstvě opadlým a málo rozrušeným materiálem, který se akumuloval na půdním povrchu převážně v kratším období než 1 rok. Ztratil sice svoji původní barvu, ale jeho struktura se téměř nezměnila. Je většinou kyprý.

horizont změněné opadanky - Lv je tvořen starším opadem, na kterém jsou patrné první známky rozkladu. Je silně odbarvený, zatím však není rozmělněný. Dosud chybí humifikovaný materiál.

horizont drti (fermentační) - F

Tvoří jej částečně rozložené organické zbytky, jejichž původ je však většinou ještě rozeznatelný. Rozpoznatelné části převažují nad humifikovaným materiálem, jehož původ již nelze určit.

mykogenní horizont drti - Fm je charakteristický prorůstáním a spojováním rostlinných zbytků myceliemi hub. Horizont má často až plst'ovitý charakter. K vytvoření vláknité, zpevněné struktury horizontu někdy přispívá velké množství kořenů. V horizontu se může

vyskytovat trus půdních živočichů, ale jeho podíl je nízký.

zoogenní horizont drti - Fz má kyprou půdu a nesoudržnou strukturu, která vznikla v důsledku činnosti půdní fauny. Její exkrementy jsou velmi časté. Může být přítomno mycelium hub, ale jen zřídka ve větším množství. Zbytky kořenů jsou méně časté než v Fm horizontu.

amfigenní horizont drti - Fa tvoří přechod mezi horizontem Fm a Fz. Transformace organických látek v něm probíhá jak za účasti hub, tak půdních živočichů. Struktura organického materiálu není pevná a agregáty se relativně snadno rozrušují. V horizontu jsou častá jak mycelia hub, tak exkrementy půdní fauny, avšak žádná z těchto složek výrazněji nepřevládá.

Horizont humifikační - H Horizont měli tvořen rostlinnými zbytky v silném stupni rozklad , takže jejich struktura není většinou rozeznatelná. Podíl humifikovaného materiálu zřetelně převládá nad méně rozloženými zbytky. Rozpoznatelné částice tvoří převážně zbytky kořenů.

humusový horizont - Hh - v něm zcela převládají jemné amorfnní částice černě zbarvené. Ty jsou za vlhka kluzké a lze je za vlhka roztírat mezi prsty, které špiní. Organický materiál je nestrukturní celistvý. Téměř chybí exkrementy půdní fauny.

zoogenní horizont Hz - je charakteristický velkým množstvím drobných exkrementů půdní fauny. Exkrementy tvoří podstatnou část organického materiálu, který je typicky černý a má jemnou granulární strukturu.

rezidální horizont - Hr, ve kterém sice převažují jemné amorfnní částice, ale jsou přítomny i rozpoznatelné rostlinné zbytky (obvykle kořenů, kůry nebo dřeva). Organický materiál je za vlhka částečně kluzký, ale při protírání prsty nešpiní. Obsah jemných, tmavě zbarvených částic je nižší. Barva horizontu je tmavě červenohnědá.

minerální horizont – Pod organickými horizonty se nacházejí minerální. Z nich bývá nejsvrchnější zpravidla **horizont humozní (A)**. Tento horizont je bohatý na humusové a mineralizované organické látky. Je prorstlý množstvím rostlinných kořenů. Aktivita půdní mikroorganismů v něm nabývá maxima. Jeho barva bývá většinou tmavě hnědá až černá.

2.7 Metody stanovení olova

a) stanovení celkového obsahu olova

Doporučeným postupem ke zjištění celkového obsahu prvků je analyzovat materiál lučavkou královskou. Horizont je bezprostředně ovlivněn i depozicí látek z ovzduší. Některé z nich (např. olovo) jsou z větší části v této vrstvě poutány a proto obsah některých rizikových prvků a látek může v nadložním humusu dosáhnout velmi vysokých koncentrací. Jejich stanovení pak podává obraz o zatížení dané lokality i s větším časovým odstupem (Sáňka a Materna, 2004).

b) stanovení biopřístupných forem

Lidskými zdroji nastala výrazná redistribuce prvků v biosféře, zejména těch zastoupených v půdě, ve vodě ve vzduchu. Z hlediska posouzení toxicity je potřebné poznat ne celkový obsah analytu v půdách, ale obsah forem biologicky přístupných, tzv. takových, které se můžou dostat do potravinového řetězce (Kudravá et. al., 2005). Biopřístupné jsou formy vázané na organickou hmotu a vyměnitelné formy. Na uvolnění jednotlivých forem z půd byl využitý velký počet extrahovadel, které se aplikovali v jednostupňových respektive sekvenčních extrakcích (Kudravá et. al., 2005). Na stanovení biopřístupných forem Evropský úřad BCR pro vydávání certifikátů k referenčním materiálům navrhla jednostupňové extrakční postupy: extrakce s $0,43 \text{ mol.l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ pro vyměnitelné formy kovů a a extrakci $0,05 \text{ mol.l}^{-1} \text{ EDTA pH (7)}$ pro organicky vázané formy kovů. Nízký obsah olova v půdních extrakcích vyžaduje vysokou citlivost analytických metod použitých na jejich stanovení (Kudravá et. al., 2005). Nejčastěji využívané metody na stanovení olova jsou spektrální metody. Z elektrochemických metod jsou to metody elektrochemické rozpouštěcí voltametrie, které představují ekonomicky podstatně menší náročnou alternativu ke stanovení kovů na stejné koncentrační úrovni. Olovo se nachází v půdě v různých formách, který mají vliv na jejich pohyblivost a tím i přístupnost pro rostliny. Z hlediska posouzení potenciálního ohrožení je důležité poznat právě obsah biopřístupných forem. Na jejich uvolnění se používají jednostupňové extrakce s CH_3COOH a EDTA (Kudravá et. al., 2005).

Extrakce s EDTA podle Bermounda (1998), se provádí v různých koncentracích (0, 0001 - 0, 05 mol) v širokém rozmezí hodnot pH. Proto byly extrakce ředěné kyselinou dusičnou

nebo byly neutralizovány hydroxidem sodným. Pro všechny extrakce bylo použito 1 g půdy smíchaný s roztokem (50 ml), a míchán po dobu 24 hodin. EDTA je chelatační silné činidlo, které dokáže extrahovat stopové prvky. EDTA metoda byla vyvinuta pro kyselé půdy, na rozdíl od DTPA, která je naopak vhodná pro neutrální a slabě alkalické půdy. Tuto metodu použil poprvé Lindsay and Norwell, (1978) (Chen, 2008). Metodika EDTA extrakce ovlivňuje spouštění železa v půdě a na něm sorbované další kovy, čímž může docházet ke zkrácení biopřístupných forem (Chrastný, 2008).

Analýza přístupného prvku v půdě se provádí v půdním výluhu extrakčním činidlem Mehlich III. Extrakční činidlo Mehlich III se sestává z NH_4NO_3 , NH_4F , EDTA (kyselina etylendiaminotetraoctová), CH_3COOH a HNO_3 (Hofmeister, et. al., 2009).

2.8 Izotopy olova a možnosti stanovení

2.8.1 Základní vlastnosti izotopů olova

Výskyt olova v zemské kůře je většinou ve formě čtyř stabilních izotopů ^{208}Pb (52%), ^{206}Pb (24%), ^{207}Pb (23%), ^{204}Pb (1%) (Mihaljevič, 1999). Produkty rozpadu ^{238}U jsou radiogenní izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Protože izotop ^{204}Pb není produktem žádné radioaktivní rozpadové řady, jeho množství na Zemi je tedy v čase konstantní (Tab. 1, Long, 1999).

V geochemii je používán pro datování hornin rozpad uranu na stabilní izotopy olova. Pro datování recentních procesů izotop ^{210}Pb je také používán (např. jezerních sedimentů či rašelin) (Shotyk et al., 1996).

Tabulka 1 izotopy olova a vlastnosti jejich matečných izotopů (Long, 1999)

Matečný izotop	Stabilní Pb izotop	Poločas rozpadu matečného izotopu (roky)	Rozpadová konstanta matečného izotopu roky ⁻¹
-	²⁰⁴ Pb	-	-
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	4,466.10 ⁹	$\lambda^{238}\text{U}: 1,552.10^{-10}$
²³⁵ U	²⁰⁷ Pb	0,704.10 ⁹	$\lambda^{235}\text{U}: 9,850. 10^{-10}$
²³² Th	²⁰⁸ Pb	1,401.10 ¹⁰	-

V různých geochemických soustavách mohou být použity stabilní izotopy olova k vystopování jeho původu (Long, 1999). Izotopové složení olova se ve vědách o Zemi vyjadřují převážně jako poměry ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, kde uranogenní ²⁰⁶Pb jsou normalizovány jediným neradiogenním izotopem ²⁰⁴Pb (Hansmann a Koppel, 2000). Také u půd můžeme využít izotopické složení olova v rašeliništích k monitorování historické kontaminace atmosféry olovem. Platí zde následující princip o různých izotopických signaturách olova: nejnižší (nejméně radiogenní) poměr ²⁰⁵Pb/²⁰⁷Pb se vyskytuje u olova pocházejícího z olovnatého benzínu, nejvyšší (nejvíce radiogenní) jsou nekontaminované rašeliny (Weiss et al., 1999) (obr.3).

2.8.2 Analýzy izotopů olova

Pro určení hodnot poměrů izotopů olova se často využívá hmotnostní spektrometrie. Schopny měřit poměry izotopů olova s vysokou přesností jsou hmotnostní spektrometry s termální ionizací (TIMS). Metoda TIMS se používá pro určení izotopového složení a pro určení celkové koncentrace prvku metodou izotopového ředění. Pracnost stanovení, nároky na čistotu a vysoká cena jsou nevýhodami této metody (Quétel et al., 1997).

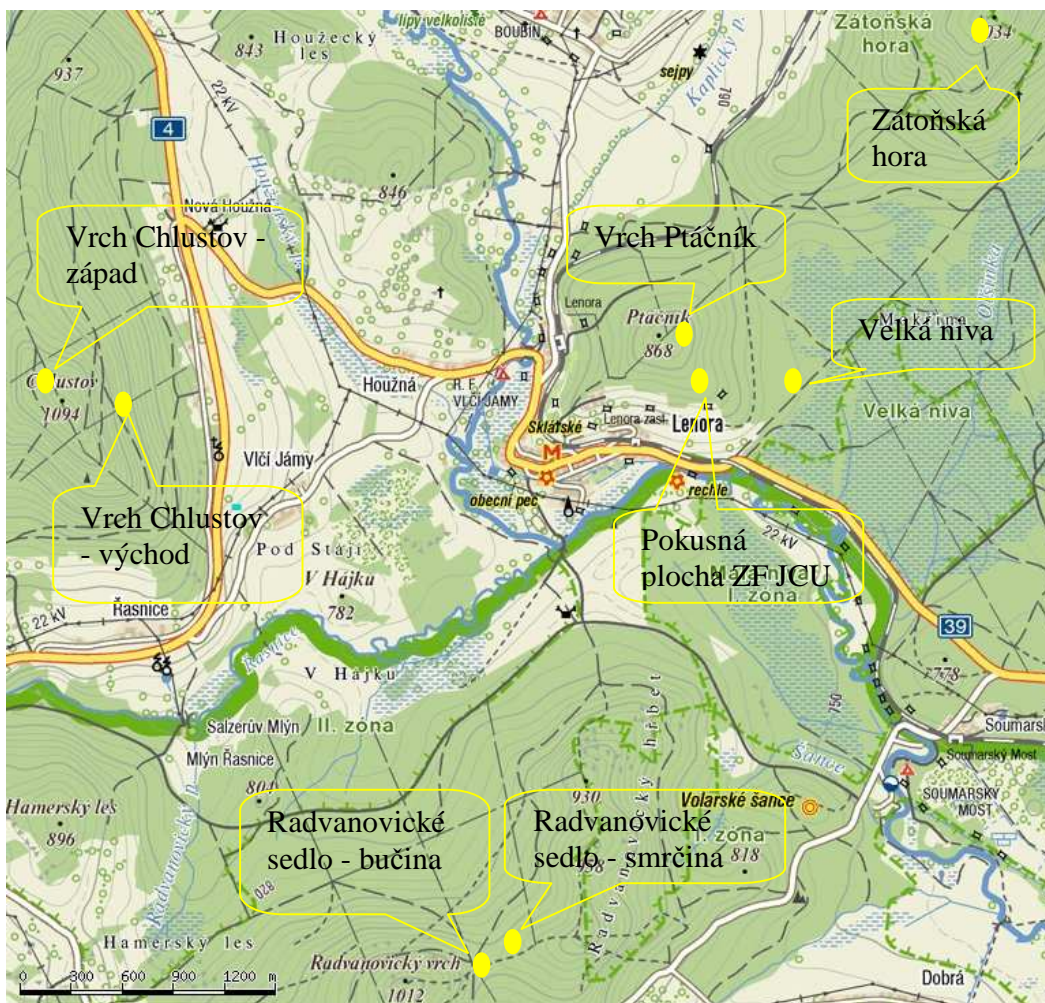
Jako metoda TIMS nedosahuje takové přesnosti ve stanovení izotopických poměrů i metoda ICP - MS s kvadrupólovým uspořádáním hmotnostního filtru. Několik faktorů to často způsobuje: (i) vlivem matrice ve vzorku, nebo (i) chybně určenými podmínkami analýzy (Quétel et al., 1997). Nemohou být dva izotopy stanoveny simultánně u přístrojů ICP - MS s kvadrupólově uspořádaným hmotnostním filtrem (Quétel et al., 1997).

3 Metodika

3.1 Popis lokalit u Lenory

Lokality, které jsme zkoumali, se nachází kolem Lenory, a jsou společné s prací Matějkové - Machové (2010). V okolí obce Lenora na Prachaticku, v nadmořské výšce 786 m. n. m., se nachází 8 odběrových míst (obr. č. 1), kde byly 15. 7. 2009 odebrány převážně vzorky lesních půd podle vyvinutých horizontů. Z vrchu Chlustov nacházejícího se na západní straně od Lenory v nadmořské výšce 1094 metrů, byly vzorky odebrány z bukového porostu ze západní strany vrchu a také z východní strany z buko-jedlového porostu. Z vrchu Ptáčník ležícího východně od obce v nadmořské výšce 868 metrů byly vzorky odebrané ze smrkového porostu, dále z okolí pokusné plochy ZF JCU přímo nad obcí Lenora východním směrem a z lokality rezervace Velká niva také se smrkovým porostem. Další odběrné místo se nachází na Zátoňské hoře (1028 m. n. m.), kde se porost mění na smrko-bukový, kterou můžeme najít severovýchodně od obce. Z jižní strany obce byly vzorky odebrány z lokality Radvanovické sedlo. Zde byly odebrány vzorky ze dvou míst, kde byl odlišný porost smrkový a bukový porost. Odběrná místa se nacházely zhruba 100 metrů od sebe. Tato lokalita se již nachází na území NP Šumava, proto bylo nutné mít povolení ke vstupu od příslušného polesného ze Zátoně.

Obr. č. 1 Mapa lokalit



Tabulka č. 2 GPS souřadnice míst v okolí Lenory

Název lokality	GPS souřadnice
Vrch Chlustov – západní strana (VCH-Z)	N 48° 55,612'; EO 13° 45,167'
Vrch Chlustov – východní strana (VCH – V)	N 48° 55,734'; EO 13° 45,649'
Zátoňská hora (ZH)	N 48° 56,664'; EO 13° 50,108'
Vrch Ptáčník (VP)	N 48° 55,572'; EO 13° 48,481'
Pokusná plocha ZF JCU	N 48° 55,535'; EO 13° 48,418'
Velká niva (VN)	N 48° 55,505'; EO 13° 48,709'
Radvanovické sedlo (RS)	N 48° 53,706'; EO 13° 47,460'

3.2 Materiál

Půdní vzorky z lesních lokalit byly rozdělené podle půdních horizontů, které se v půdě vytvářejí. Děly se na opad (L), fermentační horizont (F), humifikační horizont (H), první minerální horizont (A_1) a druhý minerální horizont (A_2). Síla horizontů byla různá, podle druhu porostu, rychlosti rozkladu látek v daných horizontech a stáří porostu. Ostatní vzorky zemědělských půd se dělily podle hloubky odběru do 15 cm, do 30 cm a do 40 cm. Horizonty L, F, H lesních půd byly odebírány pomocí zahradní lopatky, minerální horizonty a ostatní vzorky půd byly odebírány pomocí půdní vzorkovací sondy. Všechny odebrané vzorky byly uloženy do sáčků s přesným popisem lokality a s datem odběru. Následně byly ponechány volně uschnout na vzduchu, aby byly připraveny k dalšímu zpracování.

3.3 Příprava vzorku pro analýzu

Dobře vysušený vzorek se nejprve pomocí třecí misky s tloučkem nebo laboratorním mixérem (u horizontů L a F) rozmělnil na jemné části a poté se prosál přes síto o velikosti ok 2 MESH. V tomto procesu se vzorek zbavil hrubých nečistot. Takto upravený vzorek se opět znovu podrtil v třecí misce a poté se přesel přes síto s velikostí ok 0,5 MESH. Takto upravený vzorek byl již připraven pro další zpracování.

3.4 Použité analytické metody

Připravila jsem si extrakční roztok EDTA o koncentraci 0,05 M, navázila jsem 18,6 g Chelatonu-3, rozpustila a převedla do odměrné baňky na 1 litr. pH roztoku jsem zjistila pomocí pH metru (Mettler DL25, Švýcarsko) a upravila přidáním cca 6 ml roztoku amoniaku (p. a. Penta výrobce) až do ustálení na pH = 7,03.

Navázila jsem 0,5 g půdy a převedla do nádobek pro extrakci (Falcon tubes), poté jsem přidala 25 ml extrakčního roztoku EDTA, uzavřela a nechala vzorky na třepačce 60 minut. Po extrakci na třepačce jsem vzorky vložila do ultracentrifugy (typ 2 - 5, výrobce Sigma Německo) na 10 minut s otáčkami 3 900/min. Supernatant byl filtrován přes papírový filtr typ s modrým pruhem, (Watmann, GB). Celkové obsahy olova v extraktu byly stanoveny metodou ICP – OES (iCAP 6000, Thermo scientific Cambridge UK), aby mohlo být vypočítáno ředění tak, že koncentrace se v ředěném roztoku pohybovaly kolem $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

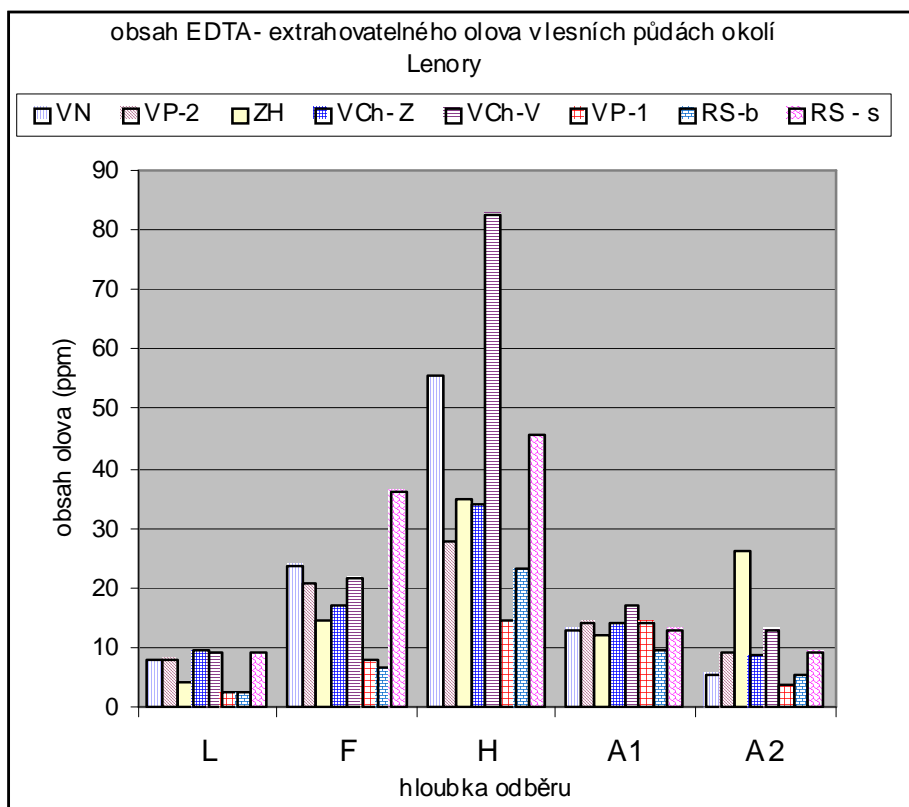
V těchto roztocích pak byly stanoveny izotopy olova ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb a ^{202}Hg , ^{204}Hg a z intenzit nekorigovaného signálu (ICPS) vypočteny poměry jednotlivých izotopů olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na hmotnostním spektrometru ICP-MS (PQ - Excell, TJA Solution, Winsford UK). Měření bylo provedeno na katedře chemie ZF JCU za asistence Ing. Jaroslava Švehly, CSC. Byly měřeny izotopy ^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Koncentrace olova má významný vliv na signál při měření na ICP – MS. Všechny vzorky byly naředěny na koncentraci olova $25\ \mu\text{g}/\text{l} \pm 5$, aby signál u všech vzorků měl přibližně stejnou hodnotu. Každé měření vzorků a standardu bylo provedeno v 5 opakováních. Zpracování dat, výpočet směrodatných odchylek a relativních směrodatných odchylek (% SD), korekce na NIST 981 a vyloučení odlehlých hodnot bylo provedeno v programu Excel. Nadále byly interpretovány pouze izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, které vykazují nejvýraznější rozdíly mezi přírodními a průmyslovými materiály a jsou preferovány mnoha autory. Správnost měření byla kontrolována pomocí standardního materiálu CRM č. 7002 (Analytika Praha) extrahovatelného olova z půdy.

Tabulka č. 3 Analytické podmínky měření izotopů olova pomocí ICP-MS VG Elemental PlasmaQuad 3

Veličina	Hodnota
Výkon generátoru	1350w
Průtoky plynu (Ar 5.0)	Chladicí 13,5 l/min, přidavný 1,3 l/min, nosný 0,78 l/min
Doba měření	10 * 50s
Zamlžovač (nebulizér)	Konický mikrokoncentrický, typ Meinhard
Způsob měření	Peak jump
Bodů na peaku (Channels per mass)	3
Doba setrvání na peaku (dwell time)	10,24 ms
Quad settle time	10 ms
Mod detektoru	Plzní
Měřené izotopy	^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb

4 Výsledky a diskuze

Obsah EDTA-extrahovatelného (biopřístupného) olova v odebraných půdách je znázorněn v následujícím grafu Obr.2. Z grafu je patrné, že nejvíce tohoto olova je kumulováno v humusových (H) organických horizontech, protože mají největší sorpční kapacitu.



Obr.2: Obsah EDTA-extrahovatelného olova v lesních půdách okolí Lenory
Legenda:

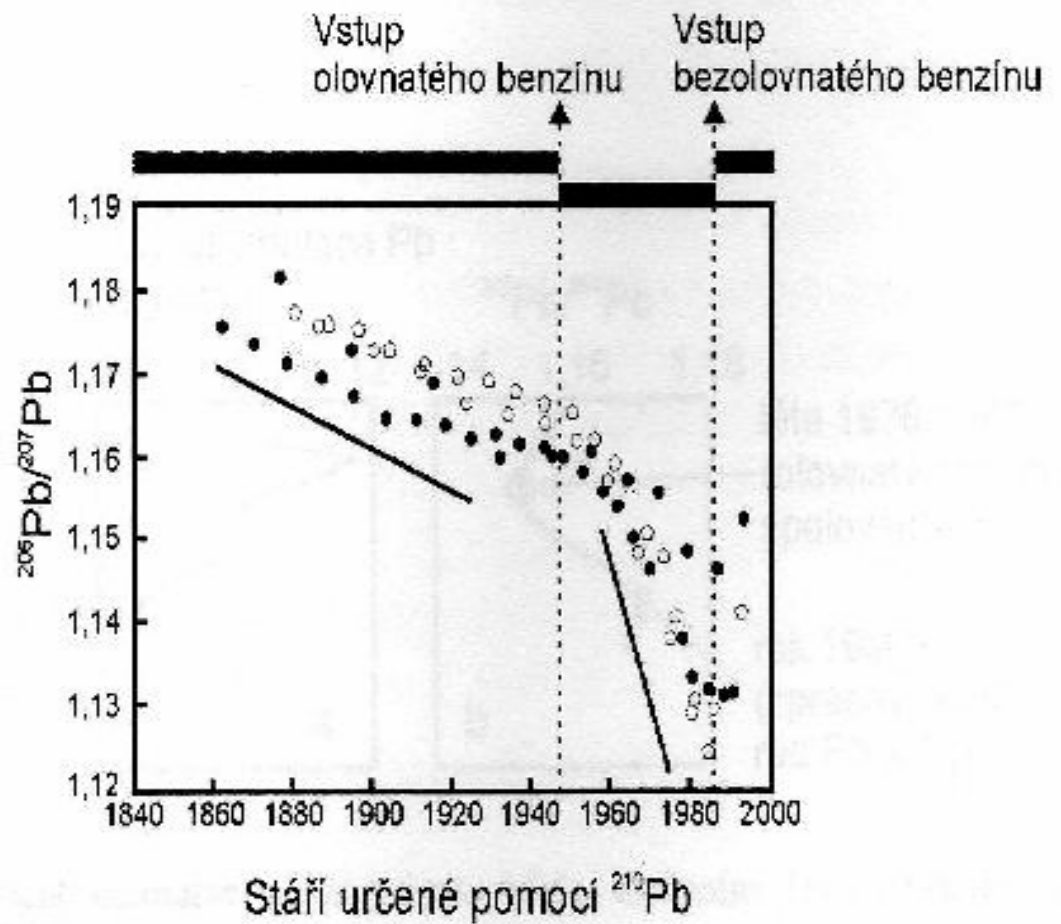
VN – Velká niva	VCh-V Vrch Chlustov východ
VP – 2 Vrch Ptáčník - kotou	VP-1 Vrch Ptáčník nad pokusnou plochou
ZH – Zátoňská hora	RS-b Radvanovické sedlo - bučina
VCh- Z Vrch Chlustov západ	RS-S Radvanovické sedlo - smrčina

Celkový obsah olova ve většině půd ČR bez rozlišení typů (lesní, zemědělské) svým průměrem nepřesahuje hodnotu 20 mg.kg⁻¹ suš. (Sáňka a Materna, 2004; Příloha 5). Námi zjištěné průměrné obsahy EDTA-extrahovatelného olova v hodnocených lesních půdách se pohybují v rozpětí 8,5 – 28,6 mg.kg⁻¹ suš. se střední hodnotou 17,6 mg.kg⁻¹ suš. Pouze na třech z osmi odběrových míst (Velká niva, Vrch Chlustov východ a Radvanovické sedlo - smrčina) přesahují zjištěné obsahy 30 mg.kg⁻¹ suš. (obr.4)

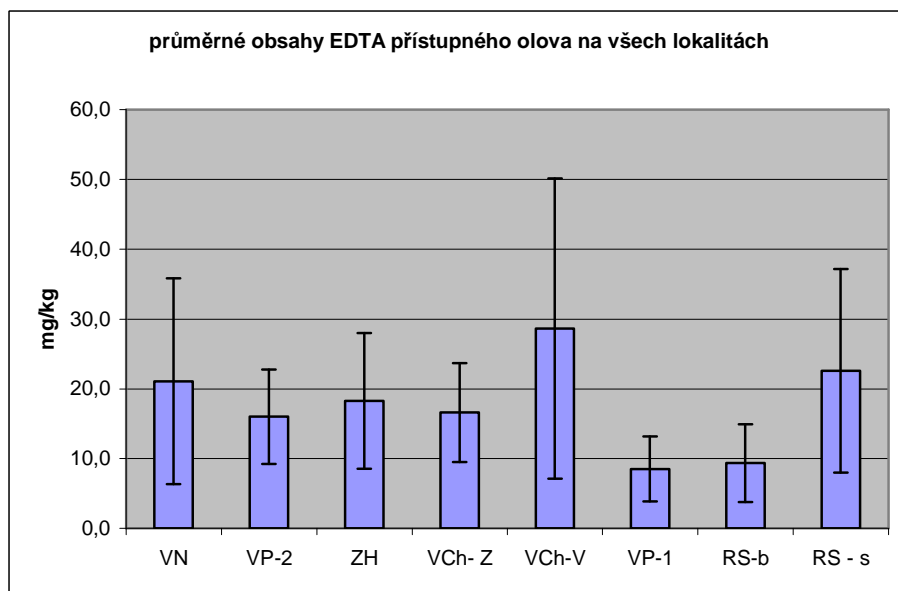
Velká niva, Radvanovické sedlo jsou srovnatelné porosty (smrk) a také řádově obsahy olova Velká niva 21,1 ± 14,7 mg . kg⁻¹ suš., Radvanovické sedlo - smrčina 22,6 ± 14,6 mg . kg⁻¹ suš. Velká niva je blíže ke zdroji řádově cca 2 km od sklárny ve směru převládajících větrů než Radvanovické sedlo smrčina. Radvanovické sedlo smrčina je cca 4 km severním směrem od zdroje, z čehož vyplývá, že by neměla být stejnou měrou ovlivněna sklárnou. (obr.4). Na Velké nivě je izotopická signatura olova blíže signatuře olova ze sklárny než Radvanovické sedlo smrčina. (obr. 7,8). Zjištěné izotopické poměry v lokalitách Velká niva (smrčina V od Lenory) a Radvanovické sedlo (smrčina a bučina J od Lenory) jsou podobné již dříve zjištěné signatuře olova v sedimentech Vltavy pod Lenorou. Izotopické poměry jsou diametrálně odlišné na vrchu Chlustov západní svah, a proto dochází k dálkovému přenosu olova (mimo vliv lokálních zdrojů). Avšak v době, kdy skončila sklárna a v té době i použití olovnatého benzínu je otázkou, zda- li signatura izotopického olova v lokalitě Velká niva pochází skutečně činností ze sklárny. Protože oblast poměrů izotopů ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb z benzínu k roku 1980 - 1990 se pohybovala v rozpětí hodnot 1,13 - 1,16 (obr. 3). Celkově překračují hodnoty podle Sáňka, Materny (2004), a z hlediska přístupného olova nedosahují hodnot maximální hodnoty pro půdy bez kontaminace (Příloha 6).

Z hlediska půdních horizontů (obr. č. 5) je nejvíce kontaminovaným horizontem horizont H, který dosahuje hodnoty 39,7 ± 15 mg . kg⁻¹suš., což je dvojnásobná hodnota olova v půdách dle Sáňka, Materny (2004). Ovšem horizont H horizontu lesních půd bývá velmi tenký (několik cm). S minimální hodnotou na lokalitě Velký Ptáčník nad pokusnou plochou 14,4 mg . kg⁻¹suš. a maximální hodnota vrchu Chlustov východ 82,4 mg. kg⁻¹suš. Ostatní horizonty kromě F horizontu se pohybují v rozmezí 6,5 ± 2,6 mg . kg⁻¹suš, 13,4 ± 1,4 mg . kg⁻¹suš., což je naopak níže než je uváděn daný průměr dle Sáňka, Materny (2004). Průměrná hodnota obsahu Pb ve všech horizontech na všech lokalitách je

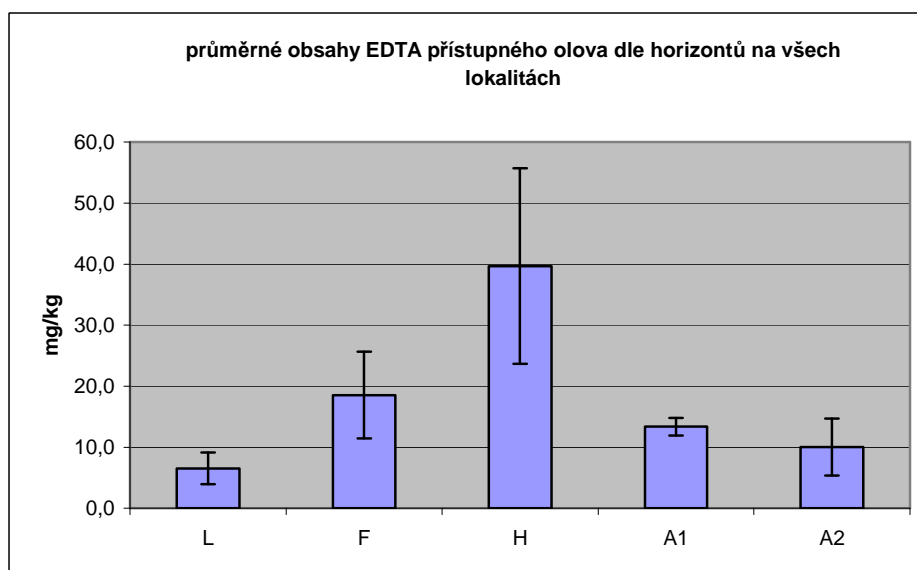
přibližně polovinou hodnoty horizontu H a činí $18,5 \pm 7,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{suš.}$, což je ve shodě s průměrnou hodnotou nekontaminované půdy podle Sánka, Materny (2004).



Obr. 3 Izotopický poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ proti stáří získaného pomocí ^{210}Pb na 5 švýcarských rašeliništích (Weiss et al., 1999).

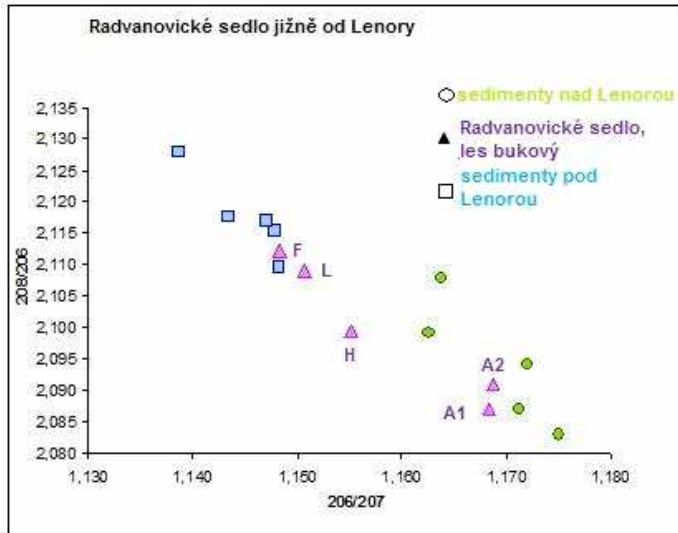


Obr.4: Průměrné obsahy EDTA přístupného olova na všech lokalitách

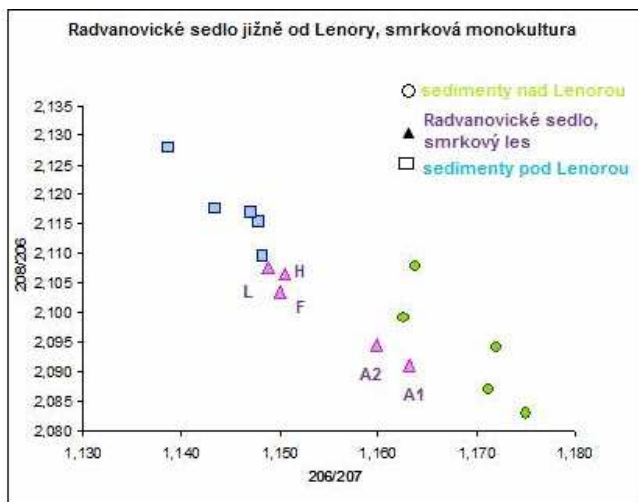


Obr. 5: průměrné obsahy EDTA přístupného olova dle horizontů na všech lokalitách

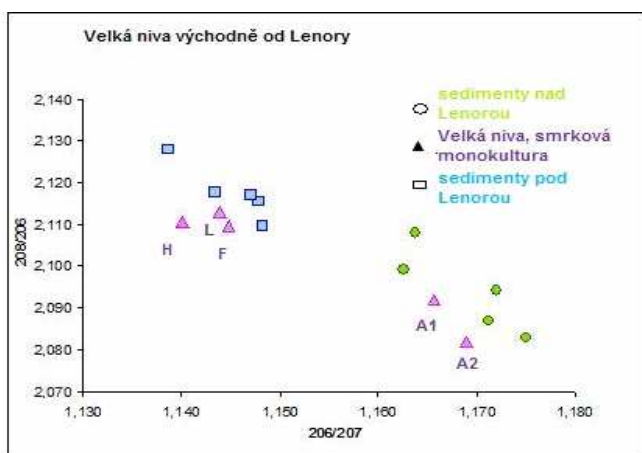
Hypotéza podobných izotopických poměrů olova se prokázala na výběrových lokalitách Radvanovické sedlo, který má smrkový i bukový porost (viz obr.6,7). Zvýšený obsah olova v nejvíce kontaminovaných H-horizontech (smrk 45 mg.kg⁻¹suš., buk 23 mg.kg⁻¹ suš.) je pravděpodobně důsledkem vyšších adsorpčních schopností větší listové plochy smrkového porostu.



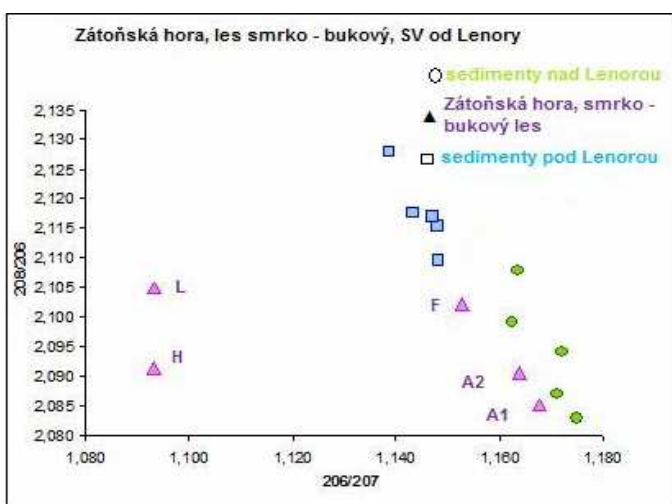
Obr.6: Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou bukového lesa Radvanovického sedla



Obr.7: Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou (smrková monokultura) z Radvanovického sedla jižně od Lenory

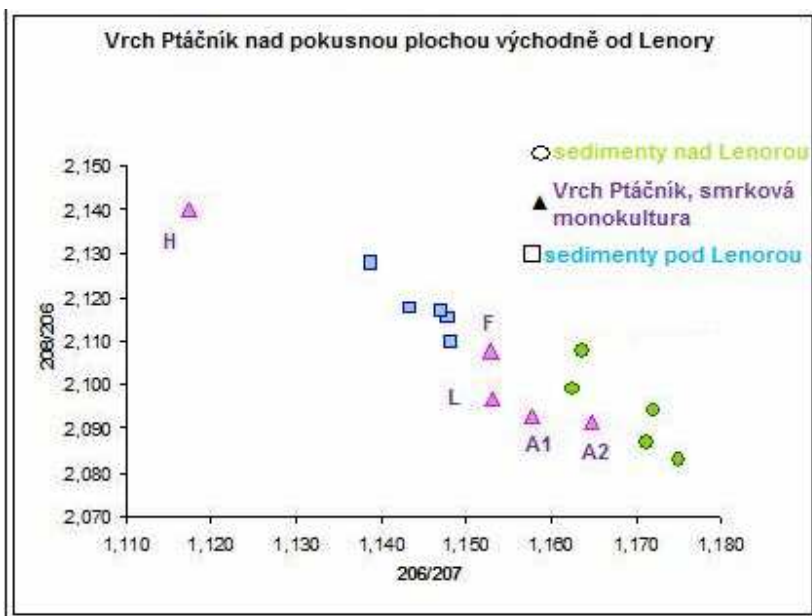


Obr.8: Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou (smrková monokultura) z Velké nivy východně od Lenory

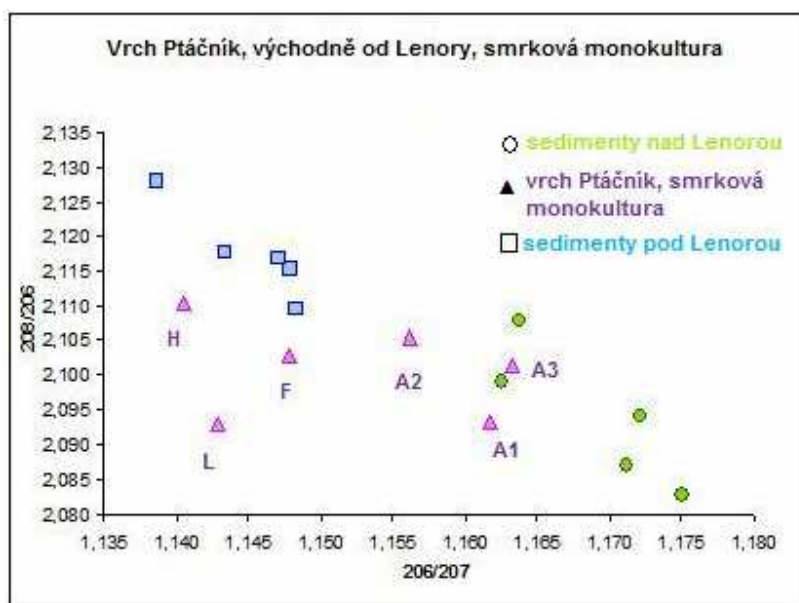


Obr.9: Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou smrko – bukový les v Zátoňské hoře severovýchodně od Lenory

Na lokalitě Velká niva (obr.8) byla nalezena druhá nejvyšší hodnota obsahu olova 53 mg.kg^{-1} sušiny v horizontu H. SV směr od sklárny (obr.9) byly nalezeny zvláštní abnormální hodnoty v horizontech L, H a také byly nalezeny východně od sklárny na vrchu Ptáčník (obr.10,11), které by nasvědčovaly nějakému dalšímu zdroji a nasvědčují abnormální situaci. Tyto výsledky bude potřeba znovu ověřit (odběr rašeliny poblíž Lenory, skel v areálu sklárny a dřeva ze smrkových porostů na testovaných půdách).

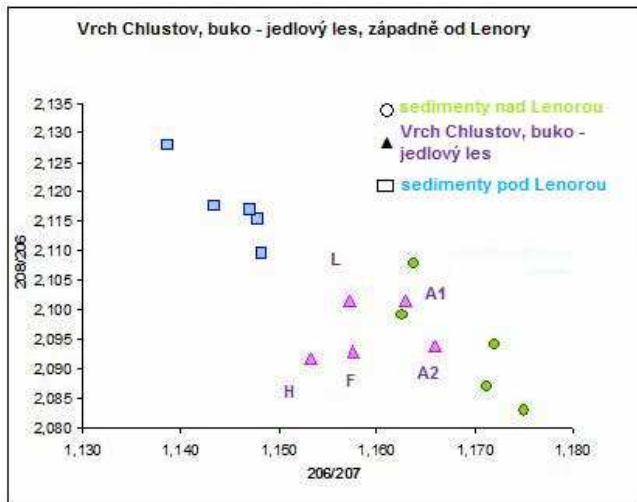


Obr 10: Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou (smrková monokultura) z Vrchu Ptáčník-1 nad pokusnou plochou východně od Lenory

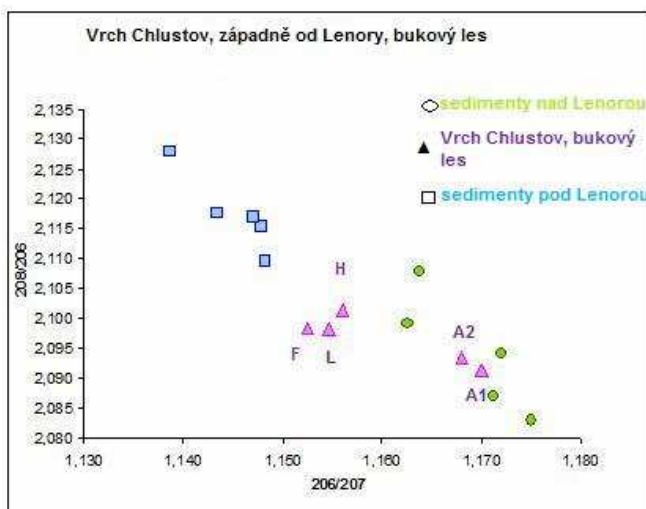


Obr 11: Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou (smrková monokultura) z vrchu Ptáčník – 2 východně od Lenory

Proti směru převládajících větrů na Z od sklárny západní svah (obr.13) jsou obsahy extrahovatelného olova v H horizontu sice nejvyšší, ale se signaturou, která není jednoznačně ve shodě se sedimentem odběru pod sklárnou. Na této lokalitě Chlustov dochází k přenosu olova v emisích dálkovým přenosem ze vzdálených zdrojů zřejmě z Německa. U východního svahu lokality Chlustov se domníváme, že je zde jiný zdroj, ten bude do budoucna ještě prozkoumán (obr.12).



Obr.12: Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou buko – jedlový les vrchu Chlustov – východní svah, západně od Lenory



Obr. 13 Porovnání poměrů izotopů Pb v sedimentech nad a pod Lenorou s lesní půdou bukového lesa Vrchu Chlustov – západní svah, západně od Lenory

5 Závěr

V práci byl zjišťován stav zatížení lesních půd kolem Lenory (okres Prachatice) rizikovým prvkem olovem, s cílem posoudit, zda sklárna v Lenoře (1834-1995) měla vliv na znečištění lesních půd. Z okolí Lenory bylo odebráno celkem 42 vzorků z 5 lokalit, dále členěných na 8 odběrových míst do cca 3km, a to v oblastech Velká niva, Radvanovické sedlo, vrch Chlustov, vrch Ptáčník, Zátoňská hora. Všechny vzorky byly odebrány z půdních horizontů L, F, H, A₁ a A₂.

Obsah EDTA-extrahovatelného (biodostupného) olova v odebraných půdách je nejvíce kumulován v humusových (H) organických horizontech, protože mají největší sorpční kapacitu. Celkový obsah olova ve většině půd ČR bez rozlišení typů (lesní, zemědělské) svým průměrem nepřesahuje hodnotu 20 mg.kg⁻¹ suš. (Sáňka a Materna, 2004; Příloha 5). Námi zjištěné průměrné obsahy EDTA-extrahovatelného olova v hodnocených lesních půdách se pohybují v rozpětí 8,5 – 28,6 mg. kg⁻¹ se střední hodnotou 17,6 mg.kg⁻¹ suš. Hodnota EDTA-extrahovatelného Pb však většinou reprezentuje jen cca desetina celkového obsahu. Přičemž podle citované metodiky (Sáňka a Materna, 2004; Příloha 6) je přípustný obsah biodostupného olova až do 200 mg.kg⁻¹ suš. Pouze na třech z osmi odběrových míst (Velká niva, vrch Chlustov východ a Radvanovické sedlo – smrčina) přesahují zjištěné obsahy 30 mg.kg⁻¹ suš.

Jako tzv. „signatura olova“ většinou slouží izotopické poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, charakteristické pro olovo různého původu (litogenní, z olovnatého benzínu, z uhlí, činnosti skláren atd.). Bylo zde dříve prokázáno, že se liší signatura olova v sedimentech Vltavy nad Lenorou a pod ní (Maříková, 2008). Zjištěné izotopické poměry v lokalitách Velká niva (smrčina východně od Lenory) a Radvanovické sedlo (smrčina a bučina jižně od Lenory) jsou podobné již dříve zjištěné signatuře tzv. „sklářského olova“ v sedimentech Vltavy pod Lenorou. To by pravděpodobně mohlo nasvědčovat tomu, že olovo v půdním humusovém horizontu na těchto plochách má i podobný původ jako zvýšený obsah olova v sedimentech Vltavy pod Lenorou. Tato signatura olova je však současně také podobná tzv. „benzinovému“ olovu v poměru ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb. Ze získaných dat proto není možno jednoznačně potvrdit ani vyvrátit platnost pracovní hypotézy, že zvýšený obsah olova v okolí Lenory pochází z činnosti sklárny. K tomu by ale bylo zapotřebí určit obsah a signaturu ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb jednak z půdy a střepů v areálu bývalé sklárny a také v blízkém rašeliništi a eventuálně v dřevě odpovídajících smrků.

Neobvyklé signatury olova byly rovněž zjištěny v horizontech L a H lokalit Zátoňská hora (severovýchodně od Lenory) a vrch Ptáčník (východně od Lenory). Původ tohoto olova nelze jednoznačně přisoudit určitému zdroji kontaminace. Tyto výsledky bude potřeba také znovu ověřit (odběr rašeliny poblíž Lenory, skel v areálu sklárny a dřeva ze smrkových porostů na testovaných půdách).

6 Literatura

1. Adriano D.C. (2001): Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer, New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo, 867 s.
2. Bermound A., Yousfi I., Ghestem J. (1998): Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *Analyst*, 123, 785–789.
3. Bollhofer A., Rosman K.J.R.(2001): Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1727 – 1740.
4. Cibulka J., Mader P., Sova Z., Machálek E.(1986): Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře, Ministerstvo zemědělství a výživy ČR ve Státním zemědělském nakladatelství v Praze, , 160 s.
5. Hansmann W., Koppel V., 2000. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem. Geol.*, 171, 123-144. Citováno dle [11].
6. Hofmeister J., Hruška J.(2009): Srovnání chemismu půd v NPR Žofínský prales s přílehlými hospodářskými smrčínami. *Silva Gabreta*, 15 (2), 87–96.
7. Hronec O.: Exhaláty – Poda – Vegetácia (1996). TOP s.r.o. Prešov a Slovenská poľnohospodárska a potravinárska komora, Bratislava, 326 s.
8. Chen S., Sun L., Chao L., Zhou Q., Sun T. (2008): Estimation of lead bioavailability in smelter-contaminated soils by single and sequential extraction procedure.*Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 82, 43-47.
9. Chrastný V., Komárek M., Jírovcová E., Štíhová J. (2008): A critical evaluation of the 0.05M EDTA extraction of Pb from forest soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 88, 385–396.
10. Kalač P. (1998): Chemie životního prostředí. Učební text JU ZF České Budějovice, 147 s.
11. Kelly, R. T. (1979):"Guidelines for Contaminated Soils – Suggested Range of Values (mg per kg) on air dried soils – except for pH". Citováno dle [26].

12. Komárek M., Ettler V., Chrástný V., Mihaljevič M. (2008): Lead isotopes in environmental sciences. *Environ. Int.*, 34, 562-577.
13. Komárek M. (2003): Izotopické složení olova v půdách silně kontaminovaných metalurgickou činností. [Diplomová práce]. Praha, 45 s. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů.
14. Kudravá M., Růriková D. (2005): Stanovenie bioprístupných foriem olova a kadmia v podach metódou diferenčne pulzovej anodickej stripping voltampérometrie. *Chem. Listy*, 99, 731 – 736.
15. Long L. (1999) : Lead isotopes In : Marshall C.P, and Fairbridge R. W, (eds.) *Encyclopedia of Geochemistry*, Kluwer Academic Publisher, 363-368. Citováno dle [11].
16. Maříková H. (2008): Výskyt rtuti a olova v sedimentech horního toku Vltavy a nádrže Lipno. [Diplomová práce]. České Budějovice, 99 s. Jihočeská Univerzita, Zemědělská fakulta, Katedra chemie.
17. Matějková- Machová Z. (2010): Výskyt rtuti v půdách jižních Čech. [Diplomová práce]. České Budějovice, 70 s. Jihočeská Univerzita, Zemědělská fakulta, Katedra chemie.
18. Merian E. (1991): *Metals and Their Compounds in the Environment*. VCH Weinheim, 1438 s.
19. Mihaljevič M., 1999. Lead. In: Marshall C.P.& Fairbridge R.W. (eds.) *Encyclopedia of Geochemistry*. 1st ed., Kluwer Academic Publishers, 362-363. Citováno dle [11].
20. Němeček J., Macků J., Vokoun J., Vavříček D., Novák P. (2001) : *Taxonomický klasifikační systém půd České republiky*. ČZU Praha, 79 s.
21. Oliver M. A. (1997): Soil and human health, *Eur. J. Soil Sci.*, 48, 573-592.
22. Pelíšek J.(1964) : *Lesnické půdoznalství*. Státní zemědělské nakladatelství, Praha, 568 s.

23. Papanikolaou N.C., Hatzidaki E.G., Belivanis S., Tzanakakis G.N., Tsatsakis A.M. (2005): Lead toxicity update. *Medic. Sci. Monit.*, 11, 329-336.
24. Peralta-Videa J.R., Lopez M.L., Narayan M., Saupe G., Gardea-Torresdey J. (2009): The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, 41,1665-1677.
25. Quétel C.R., Thomas B., Donard O.F.X., Grousset F.E., 1997. Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 52, 177-187. Citováno dle [11].
26. Sářka M., Materna J. (2004): Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR. *Planeta*, 12 (11), 1- 57.
27. Shotyk W., Cheburkin A.K., Apoleny P.G., Fankhauser A., Kramers J.D., 1996. Two thousands years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile in Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planet. Sci. Letters* 145, E1-E7. Citováno dle [11].
28. Šimek M.(2004): *Základy nauky o půdě 4. Degradace půdy. Učební text JU BF České Budějovice*, 225 s.
29. Tomášek M. (2000): *Půdy České republiky. Český geologický ústav, Praha*, 68 s.
30. Weiss D., Shotyk W., Apoleny P., Kramers J., Cheburkin A. (1999): Atmospheric Pb deposition since the Industrial revolution recorded by 5 Swiss peat profiles. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1340-1352. Citováno dle [11].

Seznam příloh

Příloha 1 obsah EDTA- extrahovatelného olova v lesních půdách okolí Lenory (mg. kg^{-1})

Příloha 2 obsah EDTA- extrahovatelného olova v lesních půdách okolí Lenory a aritmetické průměry a SD všech horizontů a lokalit (mg. kg^{-1})

Příloha 3 zdrojová data izotopů olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Příloha 4 Izotopové poměry olova v sedimentech Vltavy nad a pod Lenorou (Maříková, 2008)

Příloha 5 Obsahy rizikových prvků v půdě – rozsahy hodnot průměrných koncentrací prvků v půdách podle literárních údajů (bez makroprvků, celkové obsahy) (Sáňka a Materna, 2004)

Příloha 6 Hodnoty obsahů látek (mg.kg^{-1} suš.) a pH – metodická pomůcka pro klasifikaci kontaminovaných půd. (Kelly,R.T., 1979)

7 Přílohy

Příloha 1 obsah EDTA- extrahovatelného olova v lesních půdách okolí Lenory (mg. kg⁻¹)

horizont	VN	VP-2	ZH	VCh- Z	VCh-V	VP-1	RS-b	RS - s
L	7,73	7,93	4,14	9,56	9,11	2,62	2,36	8,83
F	23,7	20,87	14,51	16,93	21,79	7,58	6,62	36,26
H	55,3	27,98	34,91	33,99	82,44	14,4	23,06	45,39
A1	13,1	14,18	11,94	13,8	16,99	14,2	9,54	13,14
A2	5,47	9,03	25,92	8,67	12,87	3,81	5,22	9,29

Příloha 2 obsah EDTA- extrahovatelného olova v lesních půdách okolí Lenory a aritmetické průměry a SD všech horizontů a lokalit (mg. kg⁻¹)

horizont	VN	VP-2	ZH	VCh- Z	VCh-V	VP-1	RS-b	RS - s	průměr arit	SD
L	7,73	7,93	4,14	9,56	9,11	2,62	2,36	8,83	6,5	2,6
F	23,7	20,87	14,51	16,93	21,79	7,58	6,62	36,26	18,5	7,1
H	55,3	27,98	34,91	33,99	82,44	14,4	23,1	45,39	39,7	16,0
A1	13,1	14,18	11,94	13,8	16,99	14,2	9,54	13,14	13,4	1,4
A2	5,47	9,03	25,92	8,67	12,87	3,81	5,22	9,29	10,0	4,7
průměr arit	21,1	16,0	18,3	16,6	28,6	8,5	9,4	22,6		
SD	14,7	6,7	9,7	7,1	21,5	4,6	5,6	14,6		

Příloha 3 zdrojová data izotopů olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ znázorněná v grafech č.6 ,7,8 ,
9 ,10 ,11 ,12 , 13.

VN; L horizont	916/1	1,1439	2,1130	ZH; F horizont	916/13	1,1528	2,1021
VN, F horizont	916/2	1,1448	2,1097	ZH; H horizont	916/14	1,0933	2,0912
VN; H horizont	916/3	1,1401	2,1107	ZH; A1 horizont	916/15	1,1676	2,0851
VN; A1 horizont	916/4	1,1657	2,0918	ZH; A2 horizont	916/16	1,1640	2,0905
VN; A2 horizont	916/5	1,1689	2,0818	VCH-Z; L horizont	916/18	1,1547	2,0981
VP2; L horizont	916/6	1,1428	2,0929	VCH-Z; F horizont	916/19	1,1525	2,0984
VP2; F horizont	916/7	1,1479	2,1028	VCH-Z , H horizont	916/20	1,1561	2,1014
VP2; H horizont	916/8 Error	1,1509	2,0203	VCH-Z; A1 horizont;	916/21	1,1701	2,0912
VP2, H horizont	916/8 rep.	1,1406	2,1103	VCH-Z; A2 horizont	916/22	1,1680	2,0933
VP2, A1 horizont	916/9	1,1618	2,0932	VCH-V, L horizont	916/23	1,1573	2,1015
VP2, A2 horizont	916/10	1,1562	2,1055	VCH-V; F horizont	916/24	1,1576	2,0928
VP2, A3 horizont	916/11	1,1632	2,1013	VCH-V,H hor.	916/25	1,1533	2,0917
ZH, L horizont	916/12	1,0933	2,1048	VCH-V,A1	916/26	1,1629	2,1014

Pokračování přílohy 3

VCH-V; A2	916/27	1,1658	2,0938	RS-S; A1 horizont	916/41	1,1632	2,0910
VP1; L horizont	916/28	1,1531	2,0966	RS-S; A2 horizont	916/42	1,1599	2,0943
VP1; F horizont	916/29	1,1529	2,1076				
VP1; H horizont	916/30	1,1174	2,1401				
VP1; A1 horizont	916/31	1,1577	2,0927				
VP1; A2 horizont;	916/32	1,1648	2,0916				
RS-B; L horizont	916/33	1,1507	2,1089				
RS-B; F horizont	916/34	1,1484	2,1121				
RS-B; H horizont	916/35	1,1552	2,0993				
RS-B; A1 horizont	916/36	1,1684	2,0869				
RS-B; A2 horizont	916/37	1,1688	2,0909				
RS-S; L horizont	916/38	1,1488	2,1076				
RS-S; F horizont	916/39	1,1500	2,1035				
RS-S; H horizont	916/40	1,1505	2,1065				

Příloha 4 Izotopové poměry olova v sedimentech Vltavy nad a pod Lenorou (Maříková, 2008)

	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
nad Len.	1,1712	2,0869
nad Len.	1,1721	2,0940
nad Len.	1,1751	2,0828
nad Len.	1,1638	2,1078
nad Len.	1,1626	2,0991
pod Len.	1,1387	2,1279
pod Len.	1,1479	2,1153
pod Len.	1,1433	2,1176
pod Len.	1,1483	2,1095
pod Len.	1,1471	2,1169

Příloha 5 Obsahy rizikových prvků v půdě – rozsahy hodnot průměrných koncentrací prvků v půdách podle literárních údajů (bez makroprvků, celkové obsahy) (Sáňka a Materna, 2004)

Prvek	Průměrná koncentrace	Rozsah
	mg.kg ⁻¹	
Al	71 000	10 000 – 300 000
As	6	0,1 – 40
Cd	0,1	0 0,01 – 3,0
Co	8	1 – 40
Cr	100	5 – 3 000
Cu	20	2 – 100
Fe	38 000	7 000 – 550 000
Hg	0,03	0,01 – 0,3
Mn	850	100 – 4 000
Mo	2	0,2 – 5
Ni	40	10 – 1 000
Pb	20	2 – 200
Sn	10	2 – 200
Tl	0,5	0,05 – 1,1
V	100	20 – 500
Zn	50	10 – 300

Příloha 6 Hodnoty obsahů látek (mg.kg⁻¹ suš.) a pH – metodická pomůcka pro klasifikaci kontaminovaných půd. (Kelly,R.T., 1979)

Parameter	typická hodnota pro půdy bez kontaminace	mírná kontaminace	kontaminace	silná kontaminace
A	B	C	D	
pH (kyselá)	6 – 7	5 – 6	4 – 5	2 – 4
pH (alkalická)	7 – 8	8 – 9	9 – 10	10 – 12
Antimon	0 – 30	30 – 50	50 – 100	100 – 500
Arsen	0 – 30	30 – 50	50 – 100	100 – 500
Kadmium	0 – 1	1 – 3	3 – 10	10 – 50
Chróm	0 – 100	100 – 200	200 – 500	500 – 2500
Měď (přístupná)	0 – 100	100 – 200	200 – 500	500 – 2500
Olovo	0 – 500	500 – 1000	1000 – 2000	2000 – 1.0%
Olovo (přístupné)	0 – 200	200 – 500	500 – 1000	1000 – 5000
Rtuť	0 – 1	1 – 3	3 – 10	10 – 50
Nikl (přístupný)	0 – 20	20 – 50	50 – 200	200 – 1000
Zinek (přístupný)	0 – 250	250 – 500	500 – 1000	1000 – 5000
Bor (přístupný)	0 – 2	2 – 5	5 – 50	50 – 250
Selen	0 – 1	1 – 3	3 – 10	10 – 50
Baryum	0 – 500	500 – 1000	1000 – 2000	2000 – 1.0%
Berylium	0 – 5	5 – 10	10 – 20	20 – 50

Pokračování přílohy 6

Mangan	0 – 500	500 – 1000	1000 – 2000	2000 – 1.0%	>1.0%
Vanad	0 – 100	100 – 200	200 – 500	500 – 2500	>2500
Hořčík	0 – 500	500 – 1000	1000 – 2000	2000 – 1.0%	>1.0%
Sulfáty	0 – 2000	2000 – 5000	5000 – 1.0%	1.0 – 5.0%	>5.05
Síra (volná)	0 – 100	100 – 500	500 – 1000	1000 – 5000	>5000
Sulfidy	0 – 10	10 – 20	20 – 100	100 – 500	>500
Kyanidy (volné)	0 – 1	1 – 5	5 – 50	50 – 100	>100
Kyanidy	0 – 5	5 – 25	25 – 250	250 – 500	>500
Ferrikyanidy	0 – 100	100 – 500	500 – 1000	1000 – 5000	>5000
Thiokyanáty	0 – 10	10 – 50	50 – 100	100 – 500	>2500
Uhelný asfalt	0 – 500	500 – 1000	1000 – 2000	2000 – 1.0%	>1.0%
Fenol	0 – 2	2 – 5	5 – 50	50 – 250	>250
Toluen	0 – 5000	5000 – 1.0%	1.0 – 5.0%	5.0 – 25.0%	>25.0%
Cyklohexan-extrakt	0 – 2000	2000 – 5000	5000 – 2.0%	2.0 – 10%	>10.0%

8 Seznam zkratek

Kd = distribuční koeficient

Kow = rozdělovací koeficient oktanol - voda

Koc = koeficient vyjadřující míru sorpce látek na organických látkách

EDTA = kyselinu ethylendiamintetraoctová (ethylenediaminetetraacetic acid)

DTPA = pentetic acid or diethylene triamine pentaacetic acid

EAD = průměrné celkové koncentrace

TEL = tetraethylolovo

TML = tetramethylolovo

KVK = kationtová výměnná kapacita

CEC = cation exchange capacity