

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra Geoenvironmentálních věd



Osud atmosférického olova v půdách

The behavior of atmospheric lead in soils

Diplomová práce

Vedoucí Diplomové práce: Doc. RNDr. Vladislav Chrástný, PhD.

Autor Diplomové práce: Bc. Alice Růžičková

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Alice Růžičková

Krajinné inženýrství

Název práce

Osud atmogenního olova v půdách

Anglický název

The behaviour of atmogenic lead in soils

Cíle práce

Cílem práce je posouzení sorpce atmosférického olova v jednotlivých půdních horizontech vysoce kontaminovaného půdního profilu v okolí kovohutě Příbram. V práci bude využita metoda izotopového stopování olova.

Metodika

Práce se dělí na literární rešerši a experimentální část. Literární přehled bude tvořen zejména údaji z vědecké databáze Web of Science pravidelně aktualizovanými. V experimentální části předpokládáme sestavení pokusů na základě sorpčních kolon. Sorpce olova bude následně posuzována pomocí izotopového stopování.

Rozsah textové části

40

Klíčová slova

atmosférické srážky, olovo, půdní horizont, znečištění

Doporučené zdroje informací

Adriano, D.C.: 2001, Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer, New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo, 533.

databáze Scopus

databáze Web of Science

Merian, E. (Ed.): 1991, Metals and their compounds in the environment. Analysis and biological relevance, VCH Weinheim, 1438.

Vedoucí práce

doc. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 6. 11. 2014

doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 6. 11. 2014

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan FŽP ČZU

V Praze dne 08. 12. 2014

Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří se přímo nebo nepřímo podíleli na vzniku diplomové práce, nejen poskytnutím cenných informací a poznatků z praxe, ale i doporučením vhodných zdrojů. Především děkuji vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Vladislavovi Chrastnému, PhD., za odborné vedení, vstřícnost a ochotu. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Dagmar Faturíkové a Ing. Haně Šillerové za pomoc s praktickou částí a celé své rodině za pochopení a trpělivost.

V Praze 10. 12. 2014

.....

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Vladislava Chrastného, PhD., a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala.

V Praze 10.12. 2014

.....

Abstrakt

V mé diplomové práci jsem se věnovala sorpci olova ve vysoce znečištěných lesních půdních horizontech. Stanoveným cílem bylo pro mě zjistit, zda docházelo k sorpci malých dávek olova simulující atmosférické srážky v silně kontaminovaných lesních půdních horizontech Příbramska. Výsledkem provedených laboratorních experimentů jsem zjistila, že se olovo sorbovalo v organických lesních půdních horizontech a to v částečně nebo úplně fermentovaném (F+H) a organickém horizontu (A), zatímco v opadovém horizontu (O) nedocházelo k sorpci vůbec. Překvapivé zjištění bylo, že k účinné sorpci došlo u minerálního horizontu (C). Tyto experimenty byly podloženy izotopy olova na základě matematicko-linerárního smíšeného modelu.

Klíčová slova

Olovo, izotopy olova, lesní půdní horizont, znečištění

Abstract

The focus of my Master thesis is on lead sorption in highly polluted forest soil horizons. The purpose was to find out if there is an existing sorption of small doses of lead stimulating atmospheric precipitation in heavily contaminated forest soils in Přebram area. The laboratory experiments proved the lead sorption in organic forest soils (F+H, A). On the contrary, the tests proved no sorption of lead in coniferous forest soil horizon O. Indeed, there was a sorption found in mineral horizon C. Experimental tests were supported by lead isotopes on the basis of Linear Mixed Model (LMM).

Key words

Lead, lead isotopes, the forest soils, sorption

Obsah

1. Úvod	10
2. Cíle práce	11
3. Literární rešerše	12
3.1. <i>Půda</i>	12
3.1.1. Obecné vlastnosti lesních půd	12
3.2. <i>Charakteristika půdního horizontu</i>	15
3.2.1. Základní pojmy a pravidla označení půdních horizontů	15
3.3. <i>Olovo a jeho historie využití</i>	15
3.3.1. Obecné informace	16
3.3.2. Olovo v atmosféře	17
3.3.3. Olovo v půdě	17
3.4. <i>Emise a imise olova, jejich lokální a globální zdroje</i>	18
3.4.1. Kontaminace	18
3.4.2. Rozsah kontaminace půd	19
3.4.3. Rozsah kontaminace ovzduší	20
3.4.4. Hlavní zdroje emisí	21
3.4.5. Lokální zdroje	22
3.4.6. Vliv globálních zdrojů na kontaminaci půd na Příbramsku	22
3.5. <i>Charakter sorpce olova na lesní půdy</i>	23
3.5.1. Druhy sorpce	23
3.5.2. Vliv pH na lesní půdy	24
3.6. <i>Metody izotopového stopování Olova</i>	25
3.6.1. Metoda ICP MS	25
4. Studovaná lokalita obecně	28
4.1. <i>Klimatické poměry</i>	28
4.2. <i>Pedologické poměry</i>	28
4.3. <i>Hydrologické a hydrogeografické poměry</i>	29
4.4. <i>Geobotanické poměry</i>	29
4.5. <i>Využití krajiny</i>	30
5. Metodika	31
5.1. <i>Popis lokality, odběr půd</i>	31
5.1.1. Půdní vlastnosti, koncentrace Pb a izotopy Pb	31
5.1.2. Laboratorní kolonový experiment	32
6. Výsledky práce	34
6.1. <i>Základní půdní charakteristiky</i>	34
6.2. <i>Laboratorní kolonový experiment</i>	35

7. Diskuse.....	39
8. Závěr.....	41
9. Přehled literatury a použitých zdrojů	42
10. Přílohy.....	45
11. Tabulka s naměřenými hodnotami a publikovaný článek	45

1. Úvod

Příbramsko je charakteristické nadměrným výskytem rud v půdě a již od 14. století je zatíženo těžební a hutní činností. Dlouhá historie se podepsala na kontaminaci půd v této oblasti, zejména rizikovými kovy. Úroveň znečištění je dle pravidelných výzkumů alarmující. Nejvyšší hodnoty pro olovo v horizontech lesních půd dosahují řádu jednotek procent. Z vědeckého hlediska představuje tato oblast přírodní laboratoř s unikátními vlastnostmi.

Pomocí laboratorního kolonového experimentu s danými vstupními parametry, které zahrnovaly roční úhrn srážek pro zvolenou lokalitu, průměr, respektive poloměr kolony, a časový parametr přišly v úvahu dva modely experimentu a to ve variantě suššího roku, tedy variantě sedmi letého minima s přídávkem 33,3 ml·den⁻¹ a následnou variantou extrémních podmínek přívalových dešťů 330 ml·den⁻¹. V laboratoři byly prováděny obé varianty, ale za laboratorních podmínek se nezdařila varianta extrémů a tedy došlo ke zdárnému konci jen s variantou suššího roku.

2. Cíle práce

Cílem mé práce je testovat chování a sorpci olova v lesních půdních horizontech vysoce kontaminovaných hutní činností při simulaci jeho srážek. Testované hypotézy jsou následující: 1) Atmosférické olovo je vázáno v půdním systému za současného uvolnění části původního olova; 2) Atmosférické olovo je vázáno bez současného uvolnění původního olova a 3) Atmosférické olovo není vázáné vůbec.

Olovo bylo v jednotlivých experimentech přidáváno tak, aby byly kopírovány přirozené podmínky atmosférických srážek na této zadané lokalitě, a to jak z hlediska jejich množství, tak i výskytu koncentrace olova (Pb).

Při testování sorpce přidaného olova jsem využila izotopy odlišného zdroje – Americký galenit a sorpci/desorpci jsem detekovala na základě izotopového složení půdních eluátů z příslušných kolon obsahující daný půdní horizont.

Sorpce jsem kvantifikovala pomocí lineárního smíšeného modelu (LMM).

3. Literární rešerše

3.1. Půda

Na rozhraní atmosféry, hydrosféry, biosféry a litosféry vzniká půda. Složení půdy sestává z plynné, kapalné a pevné fáze. Pouze pevná fáze je tvořena jak minerální (od kamenů a štěrku přes prach, až po jílové částice atd.), tak organickou složkou (od hmyzu až po houby a bakterie). V půdě probíhá neustálá výměna iontů a molekul, jež je úzce spjata s procesy fyzikálními, chemickými a biologickými. Půda tedy funguje jako složitý otevřený systém, důležité je přesto upozornit na její schopnost autoregulace vnitřních procesů, v tom případě jde i o systém relativně samostatný. Bezpochyby půdu vnímáme jako komplexně nedílnou složku životního prostředí, která společně s ostatními sférami (atmosférou, hydrosférou a biocenózou) tvoří funkční ekosystém. Variabilita a složitost systému je dána lokalitou a tedy vlivem geologického podloží, reliéfu terénu a zásahem lidské činnosti. Hlavní funkce půdy dle jsou produkce potravin, biomasy (zemědělství, lesnictví), zadržování látek, filtrace a transformace látek (koloběh vody, živiny, rizikové prvky, organické polutanty). Na základech těchto charakteristik můžeme říci, že půda je variabilní složkou životního prostředí. A proto je velmi obtížné definovat jejich vlastnosti a vzájemné interakce daných vlastností a proto není lehké sledovat jejich využití po praktické a vědecké stránce (Sáňka & Materna, 2004).

3.1.1. Obecné vlastnosti lesních půd

Lesní půdu lze definovat pomocí jejích základních vlastností. Těmi jsou barva, struktura, zrnitost, půdní vlhkost a pórovitost.

Půdní profil je charakterizován barvou, ta se vztahuje k diagnostikování půdních horizontů. Pro určení barvy půdy je rozhodujícím faktorem přítomnost minerálů a oxidačně – redukční podmínky. Tyto faktory můžeme aplikovat jak v humusových tak i v ostatních horizontech. Barvu určíme podle Munsellovy barevné škály, a posuzujeme následným odhadem podle stanovených stupnic (Buol, Southard, Graham, & McDaniel, 2011). Půdní zbarvení záleží na obsahu humusu, tmavý až černý humusový horizont je soustředěný především povrchně, přičemž směrem do hloubky se obsah humusu snižuje a tudíž intenzita zbarvení slábne. Profily lesních půd jsou různorodé, lesní jsou vícebarevné a v případě zemědělské půdy dochází ke kultivaci a tím pádem k homogenizaci svrchní orniční vrstvy. Na zbarvení se kromě obsahu humusu podílejí oxidy železa a případně oxidy manganu. Dále

můžeme pozorovat průběh půdotvorných procesů podzolizace, vytváření slepenců a oglejení u zbarvení minerálních horizontů (Sáňka & Materna, 2004).

Struktura je charakterizována fyzikálními, chemickými a biologickými faktory. Jandák (2005) jako fyzikální faktory uvádí vysychání, zavlhčování, tání a mrznutí, chemické faktory jsou skladba minerálů, chemické vazby a tvorba agregátů a biologické faktory definuje jako vliv kořenového systému a půdních organismů.

Zrnitost je dána poměrným zastoupením a velikostí jednotlivých půdních částic. Existují různé kvalifikace zrnitosti. V České republice je dosud nejčastěji užívána jednoduchá a praktická Nováková klasifikace (Jandák, 2001). Přesněji je klasifikace uváděna v rámci Taxonomického a klasifikačního systému půd ČR (Němeček, 2001). Značný význam pro lesní půdy mají příměsí hrubších částic – skelety (viz tab.1). Skelet velmi ovlivňuje půdotvorné procesy i úrodnost půdy (Rubeš, 2012). Některé horské oblasti mají podklady tvořené pouze skeletem a organickým horizontem. Takovéto příklady stanovišť jsou pak velmi citlivé na zásah do lesního porostu a vegetačního krytu (Sáňka & Materna, 2004).

Tab. 1: Podrobné rozdělení skeletu dle ČSN 72 1001 (základní členění zemin).

Podrobné rozdělení skeletu	
Velikost částic v mm	Název
2 až 8	drobný štěrk
8 až 32	střední štěrk
32 až 128	hrubí štěrk
128 až 256	Kameny
256 a více	Balvany

Neméně zásadním parametrem je obsah vody v půdě, který přímo ovlivňuje růst rostlin (Němeček, 2001). Stav obsahu vody v půdě závisí hlavně na srážkách a na výšce hladiny spodní (podzemní) vody. Důležitou vlastností půdy je její schopnost vodu zadržovat, která závisí hlavně na její struktuře a textuře. K popsání této charakteristiky se používají půdní hydrolimity uvedené autory Sáňkou et Maternou (2004), a jsou to tedy maximální vodní kapacita (maximum vody, které se v půdě dokáže zadržet), polní vodní kapacita (množství vody v půdě po její ztrátě gravitací), bod vadnutí (množství vody v půdě, při němž již rostliny nedokážou překonat síly,

kteřé v půdě drží vodní molekuly), maximální kapilární vodní kapacita (schopnost půdy zadržet vodu pro rostlinné potřeby) a retenční vodní kapacita (množství vody zadržené v kapilárních pórech). Orientačně se v terénu využívá základní stupnice s pěti stupni: 1. vyprahlá, 2. suchá, 3. vlahá, 4. vlhká a 5. mokrá. Vlhkost je další důležitý doprovodný znak pro určení charakteristiky barvy a konzistence (Buol et al., 2011). Formy a rozležení vody nepodléhají v lesních půdách vlivu obdělávání (jak je to například u půd zemědělských), podléhají vlivům přirozeným, které jsou ovšem do jisté míry závislé na hospodářských zásazích, druhovém složení porostu, probírkách, na způsobu těžby a na rozsáhlejších kalamitách (Kutílek, 1971). Schopnost přijímat a zadržovat vodu je u lesních půd do značné míry ovlivněna mocností a kvalitou organického horizontu. Objem vody řádově $102 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ je zejména zadržován v silnějších vrstvách surového humusu v horských oblastech (Sáňka & Materna, 2004).

Pórovitost je vyjádření celkového procentuálního množství volného prostoru mezi půdními částicemi (Raviv, Wallach, Silber, & Bar-Tal, 2002). Hodnota pórovitosti se pohybuje okolo 50% objemu pedonu. Velmi důležitým faktorem je zastoupení jednotlivých skupin pórů dle velikosti (Sáňka & Materna, 2004), jak tomu ukazuje tabulka č. 2 (nekapilární, semikapilární, kapilární).

Tab. 2: Rozdělení půdních pórů podle velikosti a jejich typické zastoupení (%obj.) v základních skupinách podle půdního druhu (Šimek, 2003).

Rozdělení půdních pórů podle velikosti a jejich typické zastoupení (%obj.) v základních skupinách podle půdního druhu.				
Druh póru	Velikost (μm)	Lehká půda	Střední půda	Těžká půda
Makropóry	nad 50	20 až 30	10 až 15	5 až 15
Zásobní mikropóry	0,2 až 50	5 až 15	20 až 25	15 až 20
Reziduální mikropóry	pod 0,2	5 až 10	15 až 20	25 až 35
Pórovitost	-	35 až 45	45 až 55	50 až 70

3.2. Charakteristika půdního horizontu

3.2.1. Základní pojmy a pravidla označení půdních horizontů

K bližšímu seznámení s tímto tématem jsem využila zdroje taxonomického klasifikačního systému půd ČR v lesnické praxi (Němeček, 2001). Genetický půdní horizont je ta část půdního tělesa (neboli - pedonu), která je zpravidla souběžná s povrchem půdy a vyznačuje se specifickými morfologickými, fyzikálními, chemickými a biologickými znaky a vlastnostmi. Vznikl působením půdotvorných procesů.

Půdní vrstva je rovněž součástí pedonu, ale má své určité vlastnosti a znaky, a to z důvodu, že vznikla geologickými procesy. Půdní vrstvou označujeme např. základní souvrství půdotvorného substrátu. Diagnostický půdní horizont, který je definován souborem jak vizuálních, tak i analytických znaků (lze je charakterizovat, popsat, určit, změřit, apod.). Slouží k definici **půdního typu** (Vokoun, 2000).

Hlavní symboly diagnostických horizontů

Opadový horizont „O“, která je vrstvou opadanky (v našem případě tvořená jehlicemi) tvořena relativně čerstvým opadem, který bývá málo rozložený. Opad je rozeznatelně málo rozložený a navršený na povrchu půdy v době méně než jeden rok, charakterická vlastnost pro opad je jeho kyprost.

Částečně a úplně fermentovaný horizont „F+H“, je fermentační, kde částečně převažují degradující organické zbytky, jejichž složení je takřka znatelné nad jemně humifikovatelným obsahem vrstvy. Dále je tato vrstva tvořena horizontem meli – humifikační, který je specificky tmavě zbarven, z důvodu silného rozkladu organické hmoty, soudíme, že jeho původ a struktura není známá. Podíl humifikační složky je výrazně převládající nad méně rozložitelnými zbytky (odumřelá kořeny a kůra).

Organominerální horizont „A“, obsahuje minerální částice s biogenními. Specifické humusové látky se spojují s minerálními částicemi a koloidy.

Minerální horizont „C“ je vrstva horizontu podzemní horniny specifická nižším stupněm zvětrávání a přeměn oproti nadzemním horizontům. Minerální horizont se projevuje tím, že se nevrství a je základem pro půdotvorbu.

3.3. Olovo a jeho historie využití

Již v prvních knihách starého zákona je olovo zmíněno, soudíme, že patří tedy mezi nejstarší prvky, které lidstvo zná a využívá (hlavně pro jeho snadnou dostupnost se

těšilo velké oblibě). Ve starém Egyptě (7 000-5 000 př. n. l.), bylo olovo využíváno při glazování keramiky. Římané jej používali pro tvorbu trubek na rozvod vody a kanalizaci, což je potvrzeno Greenwoodem et Earnshawem (1997), kteří uvádějí, že během čtyř století ho vytěžili 6-8 milionu tun. Olovo se dále vyskytovalo i v prastaré alchymii. Proto jsou otravy olovem a jeho sloučeninami známé už od starověku (Kitman, 2000). Nejčastějšími zdroji otravy byla potrubí, glazury, pigmenty a kosmetika (Tichý, 1998).

3.3.1. Obecné informace

Olovo (*Plumbum*, Pb) patří společně s uhlíkem (*Carboneum*, C), křemíkem (*Silicium*, Si) germaniem (*Germanium*, Ge) a cínem (*Stannum*, Sn) do IV. hlavní podskupiny soustavy periodických prvků. Olovo patří mezi nejrozsáhlejší rizikový kov, je to modrošedý kujný kov, a patří mezi nejstarší prvky, které lidstvo zná. Má čtyři přirozené izotopy: ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb a ^{204}Pb . První tři zmíněné vznikají jako stabilní produkty přirozených rozpadových řad uranu a thoria (Greenwood & Earnshaw, 1997). Olovo se vyskytuje v minerálech v oxidačním stupni Pb^{2+} . Nejznámější a nejvýznamnější rudou je galenit PbS , dále anglesit PbSO_4 , cerusit PbCO_3 , pyromorfit $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ a mimetesit $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$. Olovo v rudách často doprovází zinek (Zn), v menším množství měď (Cu), železo (Fe) a další prvky. Rudy olova jsou velice rozšířené a komerční ložiska se nacházejí ve více jak 50 zemích (Greenwood & Earnshaw, 1997).

Olovo se nejčastěji vyskytuje ve dvoumocné formě ve většině anorganických sloučenin, ale je známo třemi možnými oxidačními stavy: Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} . Anorganické soli olova jsou často špatně rozpustné s výjimkou octanu, dusičnanu, chlorečnanu a chloridu (Bencko, Cikrt, & Lener, 1984), naopak olovo dobře reaguje s halogeny, kyslíkem a s oxokyselinami. Při reakci s oxokyselinami vznikají soli, nejčastěji uhličitany, křemičitany, fosforečnany a chloristany. V organické chemii je známo více než 2 000 organokovových sloučenin olova (Greenwood & Earnshaw, 1997). Z oxidů je nejvýznamnější oxid olovnatý PbO .

V životním prostředí jsou následující zdroje olova: 1) Přirozené zdroje, tedy zvětrávání, vulkanismus, lesní požáry a disperze mořské vody a za 2) Antropogenní zdroje, tedy těžba a zpracování rud, emise ze spalování fosilních paliv, chemický průmysl a barviva (Bencko et al., 1984).

3.3.2. Olovo v atmosféře

Olovo se v atmosféře vyskytuje ve formě aerosolů se středním aerodynamickým průměrem menším než 1 mm (MŽP, 2013) a do ovzduší proniká v koncentracích 0,005- 0,006 mg·m⁻³ (Bencko et al., 1984). Emise způsobené člověkem jsou až 17x vyšší než přirozené. Lokální znečištění bývá způsobeno samotnou těžbou, zpracováním a využitím olova (Cibulka, 1991). Koncentrace olova v ovzduší zejména ovlivňuje teplota, vítr a také roční období (Kim & Fergusson, 1994). Olovo patří mezi znečišťující látky, které je třeba sledovat a hodnotit vzhledem k limitům pro ochranu lidského zdraví. Světová zdravotnická organizace (WHO) řadí olovo z hlediska karcinogenity do skupiny 2B (tzn. možné karcinogenní účinky). Nejvyšší limitní hodnota pro koncentraci olova v ovzduší je podle WHO 0,5 mg·m⁻³ (WHO, 2014).

3.3.3. Olovo v půdě

Přirozený obsah olova v půdě je 2-300 mg·kg⁻¹. Běžně se olovo vyskytuje v rozmezí 10-20 mg·kg⁻¹ v závislosti na hloubce vrstvy a dané lokalitě. Olovo má výrazné chalkofilní vlastnosti, v přírodních podmínkách se proto vyskytuje zejména v galenitu (PbS). Je známa celá řada dalších minerálů olova, obecně platí, že jsou špatně rozpustné ve vodě. Olovo se vyskytuje v horninách nejčastěji ve spojení se zinkem a mědí. Dále je obsaženo v krystalových mřížkách různých jílových minerálů (živce a slídy), neboť má podobný iontový poloměr jako křemík a draslík. Hlavním antropogenním zdrojem jsou imise z hutí zpracovávající olověnou rudu (Bencko et al., 1984; Benes). Kromě jílových minerálů se olovo váže na oxidy manganu, hydroxidy železa a hliníku a na organickou hmotu. Sorpce olova humusem je pevnější než jílovými minerály. V některých půdách se může koncentrovat v částicích uhlíčitanu vápenatého nebo ve fosforečných sloučeninách (Richter & ING, 2004).

Olovo je nejvíce zastoupeno v kyselých vyvřelých horninách (10-30 mg·kg⁻¹), směrem k ultrabazickým horninám jeho obsah klesá. Olovo se kumuluje na povrchu půdy (díky silné sorpci na humus), proto bývají nejvyšší koncentrace nalézány ve svrchních vrstvách do hloubky 5 cm (Beneš, 1994). Často se tvoří komplexy s nerozpustnými huminovými látkami, což vede k akumulaci a imobilizaci olova v humusových vrstvách (Cibulka, 1991).

Olovo je v půdě poměrně málo pohyblivé, zvláště pokud je navázáno na uhlíčitany nebo sírany. Rozpustnost olova je vyšší v kyselém prostředí, narůstá také v přítomnosti organických ligandů, zvýšení pH se rozpustnost naopak snižuje, olovo

se totiž sráží ve formě hydroxidu, fosforečnanu nebo uhličitanu, také se mohou tvořit organické komplexy (Richter & ING, 2004).

Olovo negativně působí na půdní mikroorganismy. Snižuje množství a potlačuje jejich aktivitu, kvalitu a nepřímo může též ovlivnit množství humusu (Yang, Tang, Chen, & Hu, 2007).

3.4. Emise a Imise olova, jejich lokální a globální zdroje

3.4.1. Kontaminace

K procesům, které negativně ovlivňují ekologické a produkční funkce půdy patří kontaminace půd spolu s degradací půdy, vodní a větrnou erozí, acidifikací, záborem půd a úbytkem organické hmoty. Nejdéle a nejčastěji se na kontaminaci půd a celého životního prostředí podílí přirozená i antropogenní aktivita, která vytváří právě rizikové prvky. Pokud se tyto kontaminanty infiltrují do půdy, mohou se zde vyskytovat několik tisíciletí a možnost snížit působení kontaminantů na produkci půdy a její floru je těžko dosažitelné (Alloway & Alloway, 1995). Limity rizikových prvků jsou často převýšeny v půdách, jež jsou po delší dobu vystaveny nepřiměřenému zatížení a jejich nepříznivé účinky se kromě fyzikálně-chemických a biologických procesů mohou projevit i v rámci potravinového řetězce a ovlivnit tak zdraví člověka.

Ke kontaminaci došlo především v důsledku těžby a zpracování olovnatých rud. Dle nejstarších písemných pramenů z roku 1311 existovala na Příbramsku huť již ve 14. století. Výroba olova se postupně vyvinula z těžby a výroby stříbra. Olovo se zde do roku 1973 vyrábělo z domácích olověných koncentrátů, později však výhradně z olověných odpadů, převážně z automobilových baterií - provoz a recyklace olovnatých akumulátorů (Anonymus, 2011). Rieuwerts et al. (1999) uvádí, že závod produkoval mezi léty 1970 a 1982 emise v množství 200 až 400 tun olova ročně. Až na počátku 80. let 20. století byl postaven komín vysoký 160 m s kvalitním odlučovacím zařízením, a to z toho důvodu, že se v tomto období začalo více pohlížet na ochranu životního prostředí. Díky tomu došlo v letech 1983 až 1989 ke snížení emisí na 15-36 tun za rok (Rieuwerts et al., 1999). V této oblasti převládá severozápadní proudění vzduchu, jak prokázala modelová studie a z toho důvodu jsou jihovýchodně od komína kovohutě nejvyšší koncentrace olova. Do vzdálenosti 1,5 km od zdroje je kontaminace nejvýraznější, obsahy kontaminantů jsou zde extrémně vysoké a překračují veškeré limity v ČR pro zemědělské a ostatní (Boruvka, HuanWei, Kozák, & Kristoufkova, 1996). Další zdroje kontaminace mědi (Cu), zinku (Zn) a kadmia (Cd) v půdě jsou především haldy hutního materiálu

situované mimo závod, i přesto, že se oblast, kde je půda nejvíce kontaminovaná se nachází ve směru převládajících větrů (Rieuwerts et al., 1999). Hutní a důlní činnosti v této oblasti ovlivňují také zastoupení dalších prvků v půdě, a to zejména kadmium (Cd), zinek (Zn) a arsen (As). Také zvýšeným obsahem rizikových prvků v geologickém podloží je umocněn jejich vysoký obsah v půdě. Dále se, kromě bezprostředního zdroje znečištění (Kovohutě Příbram, a.s.), vyskytuje vyšší koncentrace některých nežádoucích prvků i v naplaveninách v povodí Litavky, kde byly již dříve soustředěny proplachovny rud. Kontaminovaná půda je převážně v místech vzniku starých ekologických škod, například olovem (Pb), arsenem (As) a kadmium (Cd) je kontaminováno asi 4000 ha zemědělské půdy v okolí Kovohutí Příbram. Na 61 lokalitách Příbramského regionu Rieuwerts et al. (1999) odebrali půdní vzorky. Získaná data obsahů rizikových prvků zpracovali do grafických map, které znázorňují rozsah kontaminace oblastí. Nalezli hodnoty obsahů $>50\ 000\ \text{mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$, $>20\ 000\ \text{mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $>50\ \text{mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ na lesních půdách, vzhledem k vysokému obsahu organické hmoty. V současnosti je hutnická činnost omezena jen na recyklaci sekundárních olovených surovin, zvláště vyřazených olovených akumulátorů a její parametry odpovídají evropským normám a její vliv na životní prostředí je zanedbatelný (Tlustoš et al., 2006).

3.4.2. Rozsah kontaminace půd

Příbramsko je postiženo těžbou a hutnictvím, nejvíce ohroženým subsystémem je půda. 50. tisíc obyvatel žijících na $150\ \text{km}^2$ v okolí, přičemž jedna polovina této plochy podléhá intenzivní zemědělské činnosti (Aichler et al., 2003). Od 70. let 20. století se začaly sledovat limity kontaminace půd a rostlin, v půdě byly zjištěny vysoké obsahy arzenu (As) a olova (Pb), které dosahovaly až do vzdálenosti 1-2 km od provozů příbramské kovohuti. Z toho důvodu byly v oblasti nejvyšších výskytů obsahů těchto prvků v půdě vyhlášeny stavební uzávěry a začala zde platit zvláštní hygienická opatření (Aichler et al., 2003). Další opatření, provedená v širším okolí Příbrami, měla zajistit snížení kontaminace potravinového řetězce, vedoucího až k člověku. Jako hlavní zdroj znečištění, který negativně ovlivňuje toto území o rozloze $9\ \text{km}^2$, byl označen právě podnik Kovohutě Příbram, a.s. Ve vztahu k úrovni obsahu sledované skupiny prvků byly v jeho okolí vymezeny tři zóny:

1. zóna – pásmo vnitřní kontaminace, oblast, která je charakteristická vysokou kontaminací půdy. Jde o půdu s vysokým obsahem Arsenu (As), kadmia (Cd) a olova (Pb) zapříčiněné provozem Kovohutě. Tato zóna s nejvyššími koncentracemi je vzdálena od komína kovohutě 0,5 – 1,5 km.

2. zóna - pásmo navazující na pásmo vnitřní kontaminace, vykazuje proměnlivé, ale stále alarmující hodnoty prvků v prostorách hald, dolů a odkališť březohorského revíru. Arsen (As) se vyskytuje již v menší míře, olovo (Pb) a kadmium (Cd) zůstává v podobné míře, jako tomu bylo u zóny první.

3. zóna – pásmo střední kontaminace zahrnuje zhruba 1 km široký okruh kolem prvního vnitřního pásma, dosahuje do vzdálenosti až 2 km od komína kovohutí, na jihovýchodě zasahuje do prostoru městské zástavby. Obsahy kontaminantů zde v závislosti na hloubce klesají (Aichler et al., 2003).

3.4.3. Rozsah kontaminace ovzduší

Ovzduší bylo podobně jako půda silně poznamenáno hornickou činností a provozem kovohutě. Do ovzduší se dostávaly vysoké koncentrace olova (Pb) a oxidu siřičitého (SO₂). Statistiky potvrzují, že z 60 metrového komínu kovohutí uniklo nejvíce emisí v 60. letech 20. století. Roční průměrný únik tehdy činil 500-625 tun u Pb a 2500-2800 tun u SO₂ (Suchara & Sucharová, 2002). Z důsledku trvale zhoršujícího se stavu ovzduší nastalo řešení, které předcházelo zhoršování stavu životního prostředí, výsledkem bylo zvýšení komínu kovohutě. *„Po zvýšení komínu na 160 m a zavedení odlučovačů byly roční emise v 80. letech minulého století sníženy u Pb na 20-30 t a u SO₂ na 200-300 t (Suchara & Sucharová, 2002).“* Na konci 90. let 20. století dosáhl roční průměr emisí k výraznému zlepšení. U olova (Pb) klesl díky novým technologickým opatřením odpovídajícím podmínkám EN ISO 14001 na 1-1,3 tun a u SO₂ na 100 tun (Suchara & Sucharová, 2002). Nejen emisemi z komína bylo kontaminováno ovzduší, rovněž se na kontaminaci podílela vodní a větrná eroze materiálu nahromaděných na haldách, jak je uvedeno shora tedy z druhé zóny kontaminace. V haldách byly v největším množství zastoupeny vápenoželezité silikáty, olovářský kamínek, síran (PbSO₄) a chlorid olovnatý (PbCl₂). Rudní odvaly pak obsahovaly zejména vysoký podíl sulfidů olova (Suchara & Sucharová, 2002).

Jak už bylo zmíněno příbramsko a jeho okolí bylo silně zatíženo průmyslovou činností, což se promítlo i na negativním ovlivnění atmosférických srážek. Rozsah poškození byl zmapován v roce 1999 pomocí biomonitoringu atmosférických srážek. Biomonitoring probíhal tak, že byla vybrána zájmová oblast o rozloze 710 km², která se skládala zhruba ze 45 % zemědělské půdy a zhruba z 35 % z lesní půdy (Sucharová & Suchara, 2004).

Poměrně vysoká zalesněnost terénu umožnila, aby při monitorování úrovně spadu sledovaných prvků byly jako bioindikátory využity některé druhy mechů. Mechy jsou vhodné z důvodu, že nemají kořenový systém a nemohou tak absorbovat půdní kontaminanty, tudíž obsah prvků v mechu proto koreluje s úrovní atmosférického spadu. Živostnost mechu může být nejvýše tříletá, proto z jeho lodyžek je tedy možné určovat průměrně jedno, dvou nebo tříleté úrovně spadu. Další použitý bioindikátor k určení relativního množství dlouhodobě ukládaného spadu byl humus z borosmrkových lesů. Chemickou analýzou v těchto bioindikátorech byla zjištěna vysoká akumulace chalkofilních prvků, která navíc indikovala dlouhodobě zatížení (Sucharová & Suchara, 2004).

Depozice prvků na Příbramsku lze rozdělit do 5 základních skupin:

za prvé mluvíme o prvcích (Ag, Cd, In, Pb, Sb, Se, Zn) akumulovaných ve vysokých koncentracích v mechu na severozápadu Příbrami poblíž kovohutě, za druhé prvky (Ce, La, Nd, Pr, Y) silně akumulované v mechu ve východní části Příbrami u silnice I/4, za třetí prvky (As, Ba, Cr, Ni), které měly 2 ohniska vysoké akumulace v mechu na výše uvedených stanovištích, za čtvrté prvky (Ce, Cs, La, Nd, Pr, Sc, Y), vyskytující se v mechu na 2-3 menších stanovištích v Brdech a jihovýchodně od Příbrami, za páté velmi vysoký obsah prvku molybdenu (Mo) zjištěný v mechu na území 14 km severně od Příbrami (Suchara & Sucharová, 2002). Ze získaných výsledků byly vytvořeny mapy znázorňující rozložení nahromaděného obsahu škodlivých látek, ze kterých lze odvodit aktuální výši depoziční zátěže na sledovaném území. Porovnáním koncentrací škodlivých látek v humusu a v mechu bylo zjištěno, že ohniska nejvyšší kontaminace jednotlivých škodlivých látek se v obou těchto prostředích kryjí. Co se ale týká rozlohy, území s velmi vysokými obsahy prvků v humusu byla rozsáhlejší.

3.4.4. Hlavní zdroje emisí

Autoři pomocí průzkumu zjistili, které emisní zdroje způsobují kontaminaci životního prostředí v okolí Příbrami. Prostřednictvím výsledné analýzy byly stanoveny 4 hlavní zdroje emisí.

Za hlavní zdroj znečištění se považuje manipulace s haldami rozmělnování kamení na výrobu šterku z rodních odvalů. Z tohoto zdroje dochází ke kontaminaci těmito prvky: Al, Be, Ce, C, Cr a Fe (Suchara & Sucharová, 2002). Druhým největším zdrojem kontaminující ovzduší na Příbramsku je kovohuť, která se nalézá na severozápadním okraji města. Její provoz je odpovědný za zvýšenou míru spadu

prvků Ag, Cd, Cu, In, Pb, Sb, Se, Zn, které byly detekovány v mechu právě v okolí kovohutě (Suchara & Sucharová, 2002). Za třetí, zde máme méně rozsáhlá lokální ohniska prvků Cs, Rb, Tl, opět zjištěna z měchů v okolí města Příbrami (Suchara & Sucharová, 2002). Jejich výskyt je připsán právě antropogenní činnosti. Posledním zdrojem negativně ovlivňujícím místní ovzduší je závod v Komárově. Jeho provozem pozorujeme zvýšené množství molybdenu, což dokladuje obsah tohoto prvku v mechu (Suchara & Sucharová, 2002).

3.4.5. Lokální zdroje

Lokální kontaminaci zapříčiňují především průmyslové činnosti, kterými jsou ukládání odpadů, zpracování nerostů, těžba, ale může být způsobena též havárií s únikem toxických látek. Evropská agentura pro životní prostředí odhaduje celkové náklady na čištění kontaminovaných míst v Evropě na 59 – 109 mld. euro (MŽP, 2013).

3.4.6. Vliv globálních zdrojů na kontaminaci půd na Příbramsku

Nejhlavnější vliv na kontaminaci prvků se přiřazuje vzdálenosti od emisního zdroje, to vyplývá z nerovnoměrnosti rozložení úrovně spadu prvků, tedy že koncentrace určitého prvku úzce souvisí se vzdáleností od zdroje. Tvar tzv. hot spotů (nevyšší koncentrace jednotlivých prvků) vypouštěných do ovzduší v okolí kovohutě je většinou v závislosti na místní geomorfologii protažen k severu do údolí mezi Brdy a Hřebeny a k severovýchodu podél jižního úpatí Hřebenů, zatímco Brdy a návětrná strana na západě šíření emisí spíše brání (Sucharová & Suchara, 2004).

Pokud platí podmínka, že testovaný humus má stejné stáří, je možné odhadnout hodnoty sledovaných prvků kolem kovohutě za posledních 75 let. Průměrné roční hodnoty spadu prvků jsou 2x až 7x vyšší, než hodnoty, které jsou detekovány v mechu (Suchara & Sucharová, 2002). Zde by se mělo ale zdůraznit, že v minulosti byly emise prvků nesrovnatelně vyšší. Mezi další faktory ovlivňující obsah prvků v mechu a lesním humusu na Příbramsku patří např. tvar mezoreliéfu, nadmořská výška, geologické podloží odběrových ploch vzorků, návětrný a závětrný sektor krajiny vzhledem k poloze zdroje. Kontaminanty, které produkovala huť, se stoupající nadmořskou výškou koncentrace daných prvků ve sledovaných indikátorech mechu klesala. Překvapivým zjištěním bylo zjištění nezávislosti na

obsahu těchto prvků v závislosti na směr větru a zároveň také nebyla podpořena závislost na typu geologického podloží (Suchara & Sucharová, 2002).

3.5. Charakter sorpce olova na lesní půdy

Sorpce se dá obecně charakterizovat jako schopnost půdy poutat (zadržovat) nejrůznější sloučeniny, molekuly, ionty. Sorpční schopnost je spojena nejčastěji s půdními koloidy (koloidní sorpční komplex). Jde o jednu z nejdůležitějších charakteristik půdy z hlediska vázání původních i dodaných živin v půdě a z hlediska vazby potencionálních kontaminantů.

3.5.1. Druhy sorpce

Dle klasické představy Gedroica (1963) o půdní sorpci, existují tyto druhy sorpce:

Mechanická sorpce – je uskutečněna mechanickým zadržením hrubě disperzních částic. Půda obsahuje, hrubé transportní póry, kterými se pohybuje voda a ta unáší rozptýlené a rozpuštěné částice. Tyto částice se při pohybu zadržují a ukládají v rozvětvených a slepě ukončených pórech.

Fyzikální sorpce (adsorpce) – je spjata s povrchovými jevy na rozhraní fází. V důsledku poklesu koncentrace molekul v půdním roztoku nastává zvýšení koncentrace molekul na povrchu pevné fáze.

Fyzikálně chemická (výměnná) sorpce – uskutečňuje se za vyváženého poměru výměnnou adsorbovaných kationtů okolního půdního roztoku. Gedroic (1963) toto připsal sorpčnímu komplexu půdy, který je složený z organické a minerální části.

Chemická sorpce (adsorpce) – nezvratně zadržuje v půdě takové ionty, které za daných podmínek vytvářejí málo rozpustné sraženiny. Tyto sraženiny jsou mechanicky zadrženy v pórech a sestávají se tak součástí pevné fáze půdy. Chemickým principem je pak odvislý od rozpustnosti sraženiny, čím méně je rozpustná, tím pevněji je absorbát v půdě zadržen.

Biologická sorpce – je sorpce pomocí rostlin a půdních organismů, je to sorpce selektivní, protože organismy sorbují pouze látky, které potřebují k správnému fungování.

3.5.2. Vliv pH na lesní půdy

Číslo pH, které je záporným logaritmem koncentrace vodíkových iontů, označuje půdní reakce. V praxi je pH určeno jako aktivní a výměnné. Aktivní se stanoví vodním výluhem a jde o pH půdního roztoku a označuje se jako pH/H₂O, výměnné se stanoví výluhem neutrálních solí (KCl, CaCl₂) a charakterizuje ionty vázané sorpčním komplexem. Označuje se jako pH/KCl, pH/CaCl₂ (Hraško, Bedrna, & Pavelka, 1988).

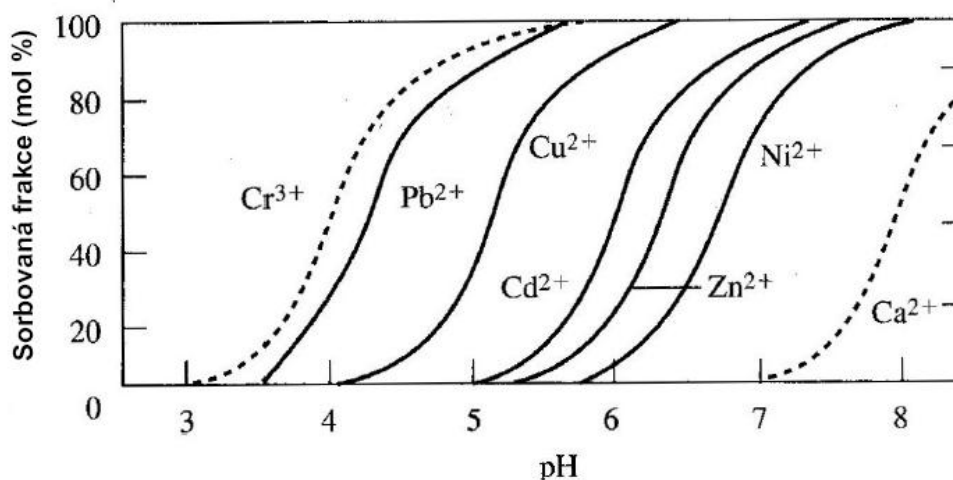
Od přírody jsou lesní půdy kyselější než zemědělské. Hodnocení rozložení pH v lesních půdách znázorňují následující tabulky číslo 3 (Sáňka & Materna, 2004).

Tab. 3: Hodnocení rozložení pH v lesních půdách.

pH/KCl	pH/H ₂ O	Označení
pod 3	pod 3,5	extrémně kyselá
3 až 4	3,5 až 4,5	velmi silně kyselá
4 až 5	4,5 až 5,5	silně kyselá
5 až 6	5,5 až 6,5	kyselá
6 až 7,1	6,5 až 7,2	slabě kyselá – neutrální
nad 7,1	nad 7,2	alkalická

Čím jsou lesní půdy kyselější, tím více klesá jejich úrodnost a vhodnost pro růst náročnějších dřevin. Je-li pH nižší než 4,2 tak se již uplatňuje toxický vliv sloučenin železa a hliníku. Projevuje se odumřením jemných kořínků dřevin a narušením jejich výživy (Sáňka & Materna, 2004).

Graf č. 1



Závislost sorpce některých kovů je ukázáno v následujícím grafu č. 1, z tohoto grafu je patrné, že se řada kovů při nízkém pH desorbují a může tak pronikat do hlubších půdních partií.

3.6. Metody izotopového stopování Olova

Olovo má 4 izotopy, ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , přirozený izotop olova je pouze ^{204}Pb , zatímco izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb jsou produkty rozpadové řady U a Th.

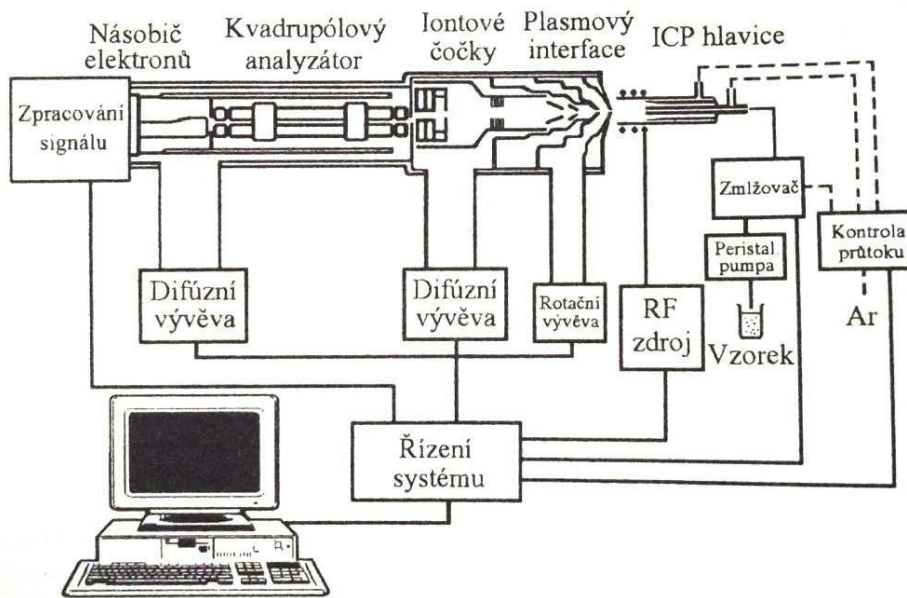
Izotopové poměry olova jsou tedy nezávislé na původních poměrech uranu (U) a thoria (Th) v mateční hornině. A protože se v zastoupení uranu a thoria liší vzhledem ke stáří hornin a v době odtržení od matečných izotopů U a Th, tak se liší i poměr dceřiných izotopů olova. Podle dat dostupných v literatuře, například Komárek et al. (2008) lze na území rozlišit několik zdrojů. Olovo geogenického původu (grafitické podloží), olovo pocházející ze spalování uhlí, historické depozice olova jakožto příměsí do benzínu, a olovo původu rudního (příbramský galenit).

Metodu izotopového stopování ve světě využívá celá řada laboratoří, jak ve své práci uvádějí Komárek et al. (2008). Analytické stopování olova se stanovuje z pravidla v rámci stopové a ultrastopové prvkové analýzy. Uvedena je metoda ICP MS.

3.6.1. Metoda ICP MS

V metodě ICP MS je spojena spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Principem metody je použití budícího zdroje (indukčně vázané plazmy) jako zdroje iontů pro hmotnostní spektrometr, který pak separuje a deteguje ionty podle jejich

hmotnosti (Němcová, Čermáková, & Rychlovský, 2004; Opekar, Jelínek, Rychlovský, & Plizák, 2002). ICP MS je často řazena mezi optické emisní metody, přestože ji tak označit nelze, protože nedetekuje emitované záření (Opekar et al., 2002). Základem spojení obou metod je interface, který zabezpečuje vstup iontů vzorku z plazmatu (za atmosférického tlaku) do hmotnostního analyzátoru pracujícího ve vakuu. Interface je tvořen dvěma kužely s malými otvory (1mm) ve hlavě kuželu. Těmito otvory vstupují ionty z plazmatu do hmotnostního analyzátoru. Po průchodu interfacem jsou ionty vedeny do kvadrupólového hmotnostního analyzátoru systémem iontových čoček, které propustí pouze ionty s kinetickou energií v určitém intervalu. Celý analyzátor s detektorem je vychýlen mimo optickou osu, aby se zabránilo dopadu fotonů emitovaných z plazmy na detektor (dopad fotonů na detektor je nežádoucí, protože znamená zvýšení signálu pozadí a snížení detekčního limitu) (Němcová et al., 2004). Pro vzorkování iontů analytu musí být použita oblast plazmatu s vyšší teplotou (7500°C) než pro sledování emise záření z excitovaných atomů. Výsledkem kvalitativní analýzy je hmotnostní spektrum zpravidla v rozsahu 3 až 300 atomových hmotnostních jednotek, kvantitativní zastoupení daného prvku (izotopu) je dáno intenzitou příslušné hmoty (Němcová et al., 2004; Opekar et al., 2002).



Obr.1: Schéma přístroje ICP MS (Němcová et al., 2004).

U metody ICP MS existuje možnost zjištění izotopového zastoupení prvku ve sledovaném vzorku, což může ukázat původ prvku ve vzorku. Nevýhodou metody je tzv. hmotnostní interference. V iontovém sektoru plazmatu, do kterého se zavádí

vzorek v rozpouštědle, je vedle iontu Ar^+ přítomna i řada molekulových iontů pozadí (např. Ar^{2+} , O^{2+} , N^{2+}), které mohou být detegovány při stejné atomové hmotnosti jako některé prvky. Přestože se tyto hmotnostní interference objevují u prvků s nízkým atomovým číslem, mohou způsobovat velké problémy při použití organických rozpouštědel, kdy mohou vznikat fragmenty s vyššími hmotnostními jednotkami. Interference je možné překonat měřením jiného izotopu prvku, který k nim je méně náchylný. Další nevýhodou ICP MS je vyšší instrumentální náročnost a s tím spojené velmi vysoké pořizovací náklady (Němcová et al., 2004).

4. Studovaná lokalita obecně

Zkoumané území se nachází ve středočeském kraji, v okrese Příbram. Ráz krajiny je zde silně narušen činnostmi souvisejícími s dlouhodobou těžbou rud a uranu, jejichž připomínkou dodnes jsou na Příbramsku rozsáhlé odvaly hlušiny. Značně zdevastovaná krajina následkem intenzivní hornické činnosti se nachází zejména na severu příbramského regionu (Tomášek, 2000).

4.1. Klimatické poměry

Příbramsko se z hlediska širších územních vztahů a z klimatického hlediska nachází v mírné klimatické oblasti. Řadí se do okrsku B 5, který je mírně teplý, mírně vlhký, vrchovinný (Smejtek, 1987). Nadmořská výška regionu se pohybuje od 420 do zhruba 600 m.n.m. Roční průměrná teplota dosahuje 7-8 °C, ve vegetačním období se obvykle pohybuje mezi 13 a 14°C. Teplotně se tato podnební oblast víceméně blíží celorepublikovému průměru. Nejchladnějším měsícem je leden s – 2,4°C, zatímco teplotní i srážková maxima jsou dosahována v měsíci červenci, kdy průměrná teplota činí 17°C (Tomášek, 2000). Podle dat z českého hydrometeorologického ústavu - hydrometeorologické stanice Březové Hory spadne na Příbramsku ročně průměrně 623 mm srážek.

4.2. Pedologické poměry

Pedologická skladba Příbramska je poměrně pestrá. Z celkového množství zemědělské půdy zabírají největší rozlohu hnědé půdy, až 77,9% jak zmiňuje Smejtek (1987). Převažující hnědé půdy se vytvořily ve všech oblastech pahorkatin a vrchovin v mírně teplém a mírně vlhkém klimatickém okrsku. Druhé nejrozšířenější glejové půdy vznikly na kyselém materiálu a nevápnitých nivních uloženinách. Fyzikální poměry těchto půd nejsou příznivé, protože obsahují málo vzduchu a jsou přesycené vodou. Navíc obsahují sloučeniny dvoumocného železa, jsou proto pro rostliny toxické. Na glejových půdách tedy většinou roste méně hodnotný luční porost s převahou mokřadních bylin. Půdy severozápadního kvadrantu města včetně přilehlého okolí až po Obecnici a Bratkovice jsou silně kontaminovány těžkými kovy z minulého provozu Kovohutí Příbram, které do roku 1983 neměly žádné čištění kouřových spalin. Kontaminace půdy silně překračuje doporučené limity obsahu olova a kadmia pro zemědělské půdy. Limity pro kadmium jsou stanoveny ve výši 0,4 mg na 1 kg půdní sušiny a pro olovo ve výši 70 mg na 1 kg

půdní sušiny. Půdy kontaminované oblasti obsahují 0,4 - 15,0 mg kadmia a 400 - 5000 mg olova v 1 kg půdní sušiny (Dejmal, 2001).

4.3. Hydrologické a hydrogeografické poměry

Podle hydrogeologického plánu se zájmové území řadí do hydrogeologického rájónu R52. Místní hydrogeologické poměry mají úzkou souvislost s hydrologickými poměry příbramského uranového ložiska. Vlastní území města je odvodňováno Příbramským potokem, Litavkou a toky v jejich povodí do Berounky. Pouze severovýchodní část území města je odvodňována do Vltavy říčkou Kocába. Povodí Litavky je dílčím povodím Berounky. S výjimkou povodí Příbramského potoka se prakticky celá jeho plocha nachází ve významné vodohospodářské oblasti - Chráněné oblasti přirozené akumulace vod Brdy (Dejmal, 2001). Co se týká oblasti, ve které se rozkládá příbramské uranové ložisko, nachází se pod místně erozivní bází. Územím ložiska se táhne hranice povodí řeky Kocáby a Příbramského potoka. V oblasti ložiska se nenacházejí žádné významné zdroje pitných nebo minerálních vod, horniny ložiska jsou málo propustné, přičemž propustnost směrem do hloubky klesá a převažuje propustnost puklinová. Podzemní vody se podle způsobu cirkulace na Příbramsku člení do tří typů jejich oběhu. Pro aluviální a deluviální pokryv jsou charakteristické průlinové podzemní vody, zatímco podzemní vody puklinové jsou typické pro pásma, ve kterých dochází k povrchovému rozpojení puklin. Tyto dva typy podzemních vod jsou navzájem propojeny a dohromady vytvářejí zónu mělkého oběhu. Třetí typ, puklinové vody hlubšího oběhu, jsou vázané na tektonické linie rudních nebo nerudních žil (Tomášek, 2000).

4.4. Geobotanické poměry

Území okresu Příbram patří do biogeografické provincie středoevropských listnatých lesů a podprovincie hercynské. Jsou zde rozlišovány čtyři biogeografické regiony: Blatenský, Brdský, Slapský a Votický (Tomášek, 2000). Lesní porosty na Příbramsku vytvářejí několik velkých komplexů, z nichž nejrozsáhlejší je téměř souvislý komplex Brd a Hřebenů. Další lesní komplexy se nacházejí v širším okolí vodní nádrže Slapy a Orlík a v pásu mezi obcemi Dubenec a Milín. V ostatních částech území tvoří lesy izolované celky, které jsou odděleny poli a travními porosty. Výjimečná je oblast Vojenského újezdu Brdy, kde se nachází 22,5 tis. ha lesů, což je 31% plochy okresu. Oproti tomu se na Příbramsku vyskytují také téměř bezlesé

prostory. Jedná se o širší okolí Březnice mezi Příbramí a Dobříší a oblast SZ od Sedlčan. V těchto katastrech převažuje orná půda (Tomášek, 2000)

4.5. Využití krajiny

Využití krajiny, které je dáno zastoupením a prostorovým uspořádáním krajinných struktur, charakterizuje fyziognomii krajiny a základní ekologické vztahy. Základními krajinnými strukturami na Příbramsku jsou lesní porosty (44,3% z celkové výměry zájmového území), orná půda (31,1% z celkové výměry zájmového území), TTP - trvalé travní porosty (8,0% z celkové výměry zájmového území), vodní plochy (2,6% z celkové výměry zájmového území), sady a zahrady (0,7% z celkové výměry zájmového území) a zastavěné plochy (1,1% z celkové výměry zájmového území). Na Příbramsku zabírá 42,5% plně antropologizovaná krajina, pro kterou je typické vysoké využití území s narušením krajiny, přírodních struktur a ekologických vztahů (Tomášek, 2000). Zbývající plocha spadá do kategorie s převahou přírodních nebo přírodně blízkých struktur s funkčními ekologickými vztahy (18%) nebo do kategorie harmonické krajiny (39,5%). V části okresu s převahou pahorkatin je charakteristické střídání kulturních lesních porostů, pastvin, luk a polí, rybníků a dalších vodních ploch. Na Příbramsku je krajina dlouhodobě využívána, proto v ní jsou poměrně málo zastoupeny přírodovědecky hodnotnější segmenty přírodního charakteru. Z hlediska ochrany přírody a krajiny jsou nejhodnotnějšími částmi okresu Brdy a kaňonovité údolí Vltavy (Tomášek, 2000).

5. Metodika

5.1. Popis lokality, odběr půd

Studovaná oblast Příbramska se nachází 60km jihozápadně od Prahy. Toto území je známo historickou těžbou a zpracováním stříbra, následně olovnatých a zinečných rud. V současné době je funkční pouze huť (Kovohutě Příbram a.s.), ve které se zpracovává zejména olovo pocházející z olověných akumulátorů. Historie těžby a zpracování rud na Příbramsku je stará víc jak 200 let, za tu dobu byly okolní půdy masivně kontaminovány olovem, zinkem, kadmíem a dalšími kovy a rizikovými prvky (Chrastný et al., 2012). Odběr půd byl proveden na základě odběrových sond o velikosti 1x1m a hloubky dle půdního profilu. Půdy byly odebrány, dle vyvinutých půdních profilů, v množství cca 200g čerstvého vzorku. Ty byly v laboratoři nejprve vysušeny při 105°C do konstantní hmotnosti, poté sítováním přes nerezové síto 2x2mm a následně homogenizovány. Následujícím krokem bylo stanovení běžných půdních vlastností jako pH, obsah organického uhlíku (TOC), kationtová výměnná kapacita (CEC/KVK).

5.1.1. Půdní vlastnosti, koncentrace Pb a izotopy Pb

Půdní pH bylo změřeno na základě vodného a KCl výluhu při poměru půdy a vody nebo roztoku 1:5 (v/v). Celkový organický uhlík byl stanoven katalytickou oxidací (1350°C) pomocí analyzátoru LTRA Metalyt CS 500. Kationtová výměnná kapacita byla vypočtena po saturaci (nasycení) 0,1 M BaCl₂ po uvolnění Ba²⁺ pomocí MgSO₄. Pro stanovení olova byly půdy totálně rozloženy pomocí směsi kyselin HNO₃, HCl, HF (1:1:1) v mikrovlném zařízení MARS5, (CEM, USA).

Olovo bylo měřeno pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS, X-series, Thermo Fisher Scientific, Německo) za standardních analytických podmínek. Kalibrace byla provedena na základě vodného roztoku standardu Certi Pure Merck VI, Německo. Typická analytická sekvence se stávala z instrumentálního blanku kalibračních standardů proceduárních blanků a vzorků.

Stanoveny byly izotopové poměry olova ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb. Izotopy olova byly stanoveny na multikolektorovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (MC ICP MS, Neptune, Thermo Fisher Scientific, Německo). Hmotová odchylka byla korigována pomocí izotopů Thalia ²⁰³Tl a ²⁰⁵Tl tak, že každému vzorku byl přidán příslušný alikvót standardu SRM NIST 997 (NIST, USA). Koncentrace

thalia (TI) v přídávku odpovídala koncentraci olova ve vzorku ve smyslu izotopů ^{205}Tl a ^{208}Pb . Stanovení bylo ověřeno na standardu olova SRM NIST 981 (NIST, USA) s certifikovaným izotopovým složením.

5.1.2. Laboratorní kolonový experiment

Migraci olova v půdách odebraných na Příbramsku jsem studovala na základě laboratorního kolonového experimentu s využitím metody izotopového stopování.

Čtyři chromatografické skleněné kolony (Econo column 25x100 ml, BioRad, Česká republika) jsem naplnila 2g odebraného půdného horizontu O, F+H, A a C. Půdní vzorky byly před experimentem hydratovány dionizovanou vodou na 60% zádržné kapacity. Pro simulaci přídávku olova jsme využily americký galenit (důl Elmwood, Tennessee, USA) s odlišným izotopovým složením než má původní (graf č. 3B). Koncentrace olova v přídávku byla vypočtena s ohledem na lokální poměry, kdy tato koncentrace dosahuje až $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Objem denního respektive týdenního přídávku kopíroval lokální srážkové úhrny ($623 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-2}$) při respektování plochy použité kolony a byl vypočten jako $33,3 \text{ ml} \cdot \text{den}^{-1}$ při třech dávkách za týden.

Vstupní parametry pro výpočet přídávku:

$$\text{Roční úhrn srážek} = 623 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$$

$$\text{Průměr kolony (d)} = 28\text{mm}, \text{ poloměr (r)} = 14\text{mm}$$

$$S = \pi \cdot r^2$$

$$S = 615,44 \text{ mm}^2 = 0,062 \text{ m}^2$$

$$\text{Plocha/rok} = 38,626 \text{ l} \cdot \text{rok}^{-1}$$

$$\text{Plocha/měsíc} = 3,22 \text{ l} \cdot \text{měsíc}^{-1}$$

$$\text{Plocha/rok} = 0,107 \text{ ml} \cdot \text{den}^{-1}$$

Celý experiment byl proveden po dobu 9 týdnů. Hodnota pH přídávku odpovídala deionizované vodě (pH bylo tedy přibližně 5,5). Každý přídavek byl na kolonu přidáván po kapkách. Eluáty byly z kolon sbírány a denní dávky spojovány do týdenních vzorků.

Jako slepý pokus byl proveden též experiment bez přídavku olova. Vzorke z týdnů 0,1,5 a 9 byly analyzovány na obsah rozpuštěného uhlíku (DOC, stejné stanovení jako TOC), koncentraci olova a izotopů olova.

6. Výsledky práce

6.1. Základní půdní charakteristiky

Základní půdní charakteristiky jsou uvedené v tabulce č. 4. Lesní půdní profil v zájmové lokalitě Příbram byl vyvinut na komplexu Proterozoických vulkano-sedimentárních horninách (bazaltové intruze v klastických sedimentech). Lesní jehličnatý půdní profil je klasifikován jako Cambisol gleycká. Půdní profil byl vzorkován s ohledem na převládající směr větru a lokalizaci bodového zdroje, Kovohutě Příbram a to v jeho nejtěsnější blízkosti (cca 600 m vzdušnou čarou), tedy v první zóně kontaminace. Odebraný lesní půdní profil se skládal ze 3, respektive 4 půdních horizontů. O- opadový horizont, F+H- smíšený částečně a úplně fermentovaný humusový horizont, A- organominerální horizont, C- minerální horizont. Odebrané lesní půdní horizonty jsou charakterizovány velmi kyselým pH (3,1+ 3,8 tab. č. 4) vysokými hodnotami kationové výměnné kapacity ($KVK_{F+H} = 123 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) a vysokým obsahem organického uhlíku ($\text{TOC}_O = 45,2\%$). Tyto hodnoty jsou charakteristické pro lesní půdní horizonty. Lze z těchto hodnot usuzovat o vyvinutém sorpčním komplexu a tím o značné retenci těchto půd vůči potenciálním kationovým formám kontaminantů. Zároveň však je třeba s ohledem na nízké pH vzít v úvahu snížení sorpčních vlastností a potenciální mobility a kovových kationtů (Ettler, Vaněk, Mihaljevič, & Bezdička, 2005).

Dokladem historické kontaminace těchto půd prostřednictvím provozu Kovohutě Příbram jsou vysoké koncentrace Olova detekované v horizontech nadzemního humusu. V opadovém horizontu (O) jsem naměřila $1,57 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ olova, ve smíšeném částečně a úplně fermentovaném humusovém horizontu (F+H) $5,55 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ olova, v organominerálním horizontu (A) $2,2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ olova, zatímco koncentrace olova v minerálním horizontu (C) byla $0,23 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ olova. Vyšší požadovou hodnotu olova (minerální horizont) si vysvětluji neogenním původem na této lokalitě.

Tab.č.4: Půdní charakteristika

Půdní charakteristika							
Jehličnaté půdy	Půdní horizont		pH (KCl)	pH (H ₂ O)	KVK (cmol/kg)	C _{org.}	Pb (g/kg)
Ovlivněné hutnictvím	O		3,3	3,8	66,4	45,2	1,57
	F+H		3,1	3,6	123	41,1	5,55
	A		3,3	3,6	23,5	16,2	1,82
	C		3,8	4,2	15,1	1,62	0,23

6.2. Laboratorní kolonový experiment

Na základě popsané metodiky jsem provedla laboratorní kolonový experiment v arieti s přidavkem a bez přidavku rozpuštěného olova o odlišném izotopovém složení proti původnímu příbramskému galenitu, jak je znázorněno v grafu č.3 (níže).

Analyzovala jsem eluáty v týdnech 0, 1, 5, 9 na koncentraci olova a zároveň množství DOC. Průběh elovaného olova a DOC je znázorněno pomocí grafu č. 2. Z průběhu elovaného olova je možné obecně konstatovat, že se zvyšující se dávkou elučního činidla postupně klesá koncentrace elovaného olova.

Na první pohled je tedy zřejmé, že ačkoliv se množství přidaného olova k původním horizontům zvyšovalo, musela zároveň docházet k jeho sorpci. Proti slepému pokusu je množství elovaného olova 1, 5, 9 nižší u všech půdních horizontů. Nejstrměji klesá u opadového horizontu (O) a nejméně u směšného částečně a úplně fermentovaného horizontu (F+H) a minerálního horizontu (C).

V případě horizontu F+H dochází k mírnému zvýšení eluce olova v 5. týdnu což může být vysvětleno změnou struktury organické hmoty v důsledku jejího botnání.

Množství rozpuštěného organického uhlíku (DOC) klesalo v průběhu celého pokusu. Nejvyšší koncentrace DOC jsem naměřila u opadového horizontu (O) v nultém týdnu po minerálním horizontu C nejnižší hodnoty v tomtéž týdnu u organominerálního horizontu A. Vyplavováním DOC tak můžeme být ukazatelem stability půdní organické hmoty. V tomto případě by se jako nejstabilnější jevil horizont právě směšný organominerální horizont (A), zatímco nejméně stabilní opadový horizont O a směšný částečně a úplně fermentovaný horizont (F+H). Zároveň z grafu č. 2 je patrný odlišný průběh eluce olova a DOC, takže lze z tohoto experimentu vyloučit komplectaci olova s nízkomolekulárními organickými látkami.

Izotopové složení olova elovaného z opadového horizontu „O“ okamžitě po zahájení experimentu bez přídavku atmosférického galenitu (slepý pokus) odpovídalo hodnotě $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,166, tato hodnota podle prací Ettlera (2004) a Komárka at al. (2006) se schoduje s izotopovým složením rudního olova (Příbramský galenit). Mezi jednotlivými půdními horizonty existují drobné rozdíly v izotopovém složení olova, nejnižší hodnoty v čase 0 (slepý pokus) bylo naměřeno v minerálním horizontu C ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,162, graf č. 3)

Zatímco nejvyšší hodnoty ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,169) jsem naměřila u směsného částečně fermentovaného horizontu (F+H) a organominerálního horizontu A.

Tyto rozdíly si vysvětluji rozdílným stářím těchto horizontů a tudíž rozdílnou integrací kontaminací olova v čase, například stáří opadového horizontu O se odhaduje na 2-3 roky zatím co hlubší horizonty jsou mnohem starší, tudíž integrují starší časový úsek. Z grafu č. 3 je patrné, že v průběhu devítitýdenního laboratorního kolonového experimentu s přídavkem amerického galenitu dochází k eluci půdního „příbramského olova“ u všech horizontů výjma opadového horizontu O. To znamená, že sorpci přidaného olova dochází k uvolnění části původního, zatímco přidané olovo je kvantitativně sorbováno. V případě opadového horizontu O se hodnota izotopového složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v průběhu trvání experimentu lineárně zvyšovala. Linearitu jsem prověřila pomocí lineární závislosti získané parametry $T=10,14$, $p<0,01$, $R^2=0,98$ svědčí o statisticky významné lineární závislosti.

Proložení bodům na grafu č. 3 jsem získala rovnici této regrese:

$$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{vzorek}}=0,0018_{\text{čas experimentu}}+ 1,1577$$

a z této rovnice jsem vypočetla potřebný čas nutný k dosažení eluce amerického galenitu (tj. čas po který se vyextrahuje původní příbramské olovo). Tento čas odpovídal 98,4 týdnů za nichž dojde ke spotřebě 1,64 l deionizované vody na 1g půdního vzorku. Objem nutný na kompletní eluci olova vztažený na 1m²(za předpokladu tloušky opadového horizontu O 1 cm) je 2, 733 l. Pokud vezmeme v úvahu roční úhrn srážek na této lokalitě (623 mm·m⁻²·rok⁻¹), tak by se původní olovo vymylo z opadového horizontu O za dobu 4,4 let. Což je tedy nejdelší možná doba potřebná k vymytí, protože se simulovala varianta sedmi letého minima.

Jak jsem již uvedla shora životnost opadového horizontu je nižší (Klaminder, Bindler, Rydberg, & Renberg, 2008). To znamená, že dříve než by mohlo dojít ke kompletní vertikální migraci olova z opadového horizontu, dojde k jeho

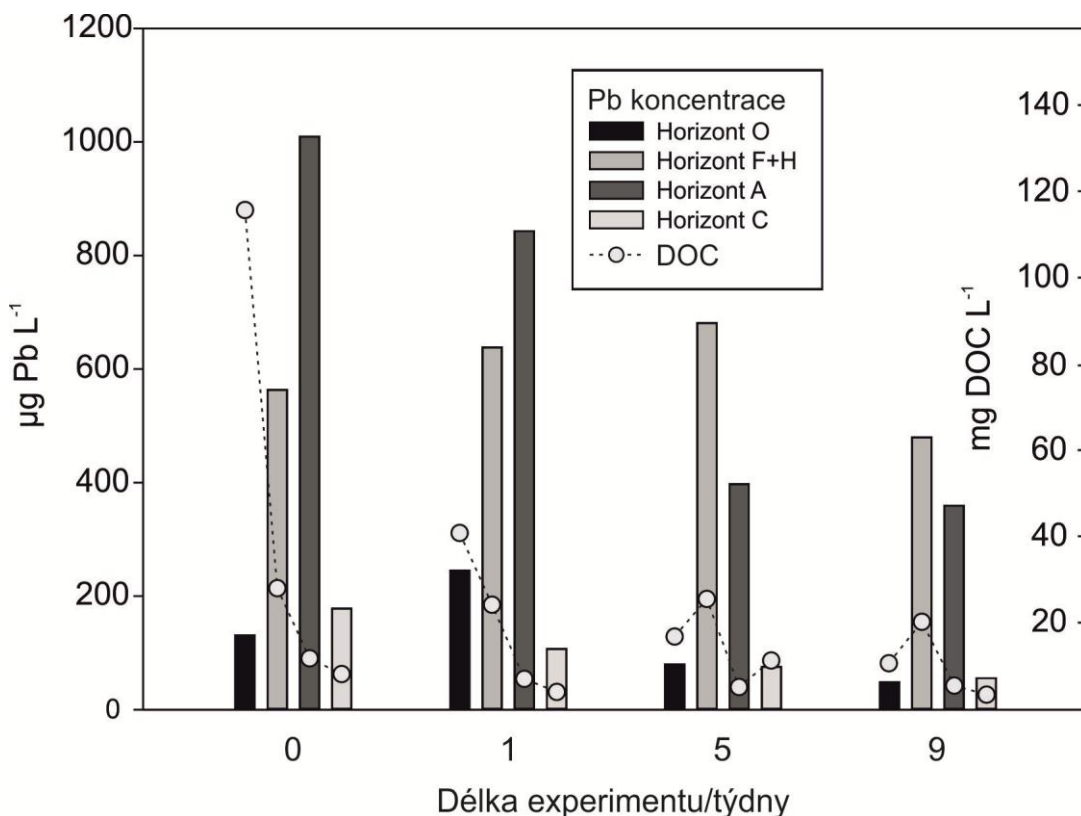
k transformaci do humusové vrstvy F+H, kde je, jak je vidět z grafu č.3, migrace olova velmi výrazně snižena.

Sorpci amerického galenitu na opadový horizont O jsem vyloučila aplikací zjednodušeného směšovacího modelu:

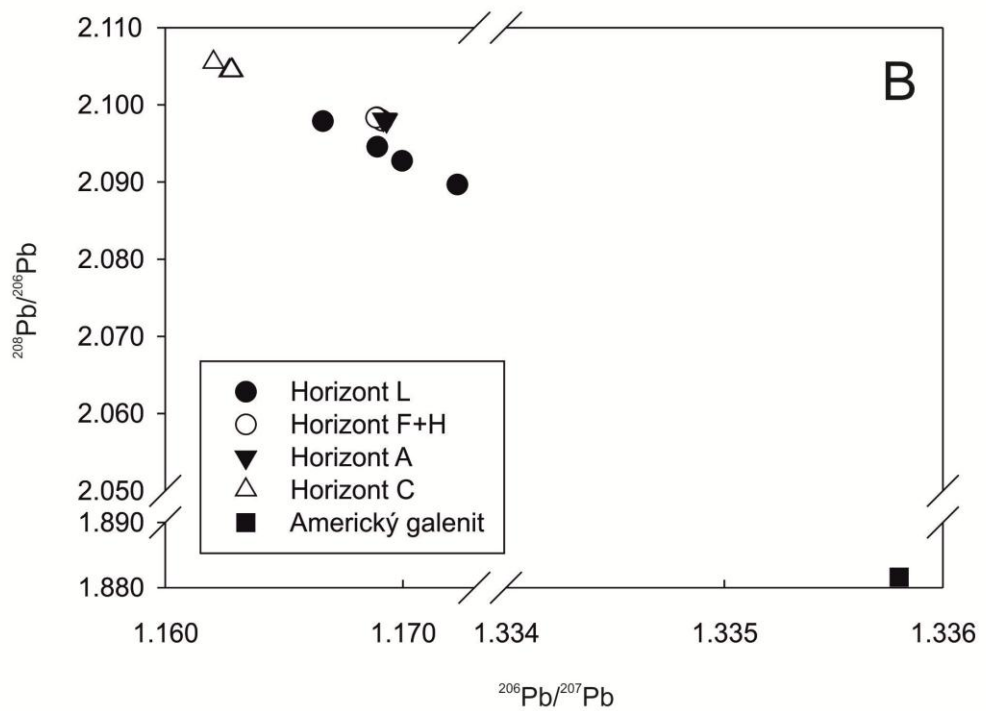
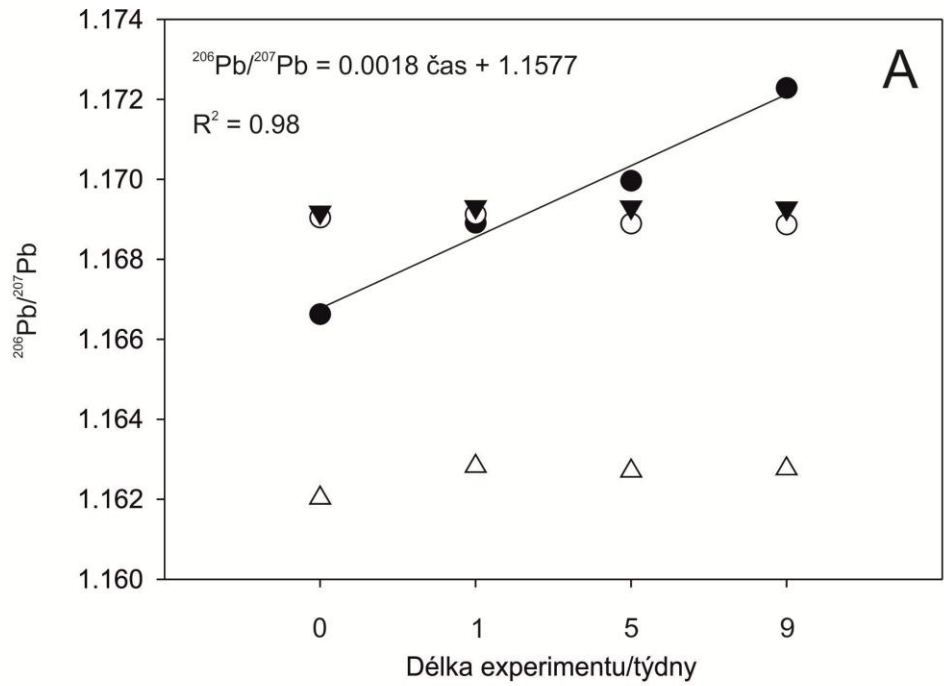
$$C_{org} \cdot R_{org} - C_{add} \cdot R_{add} = C_{mix} \cdot R_{mix}$$

kde C je koncentrace Pb, R je izotopové složení, index org, add, mix označují původní, přidané a smíchané olovo. Naměřené původní koncentrace olova extrahované z opadového horizontu O byly 240; 47,5; 38,2 mg·l⁻¹ v průběhu prvního, pátého a devátého týdne. Vypočtené koncentrace přidaného olova z rovnice č.2 pak odpovídaly hodnotám 5,24; 5,56; 5,51 pro první, pátý a devátý týden. Jelikož byla teoretická přidaná koncentrace 5 mg·l⁻¹ pak je možné konstatovat, že se přidané olovo v opadovém horizontu O nesorbovalo vůbec.

Graf č.2



Graf č. 3: Znáornění změn poměrů izotopů olova.



7. Diskuse

Analyzovala jsem koncentraci obsahu rozpuštěného organického uhlíku DOC během laboratorního kolonového experimentu z kolonových eluátů. Z těchto dat je možné vyloučit potenciální asociaci olova s organickou hmotou. Olovo, které se z kolon elovalo během kolonového experimentu lze označit jako labilní rozpustnou frakci Pb^{2+} . Nejvyšší koncentrace olova ve výluhu byla z organominerálního horizontu „A“ v průběhu první periody laboratorního kolonového experimentu a následně tato koncentrace klesala. Naopak u smíšeného částečně a úplně fermentovaného humusového horizontu „F+H“, kde bylo maximum dosaženo uprostřed experimentu. Tento jev si vysvětluji rozdílnou reakcí organických horizontů, kde dochází po předchozím zvlhčení ke změně velikosti povrchu organické hmoty a tím ke zvýšení reaktivnosti. Koncentrace olova v eloátech byly vysoké (až $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Relativně vysoké loužení zaznamenali též (Wen F, 2013), tito autoři simulovali efekt kyselého deště a použití chelatačního činidla (EDTA) na migraci olova a dalších kovů a metaloidů ve Ferrasolu. Navzdory nízkému celkovému obsahu olova ($34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) naměřili autoři $159 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ v půdním roztoku po loužení deionizovanou vodou.

Během 9 týdenního experimentu jsem zaznamenala lineární mísení přidaného „amerického“ galenitu a původního rudního olova v eloátu půdního opadového horizontu O. Pro aproximaci kompletní eluce původního rudního olova jsem použila lineární model. Eluce kovů, jak je známo z kolonové chromatografie následuje spíše hyperbolický průběh.

Lineární model zde tedy představuje většinu původního olova nikoli kompletní eluci. Vzhledem k vypočtenému časovému údaji čtyř let pro eluci většiny původního olova a maximálnímu stáří opadového horizontu O okolo třech let je evidentní, že se může vyloužit pouze část olova a zbytek zůstane zapracován v původním materiálu. Kaste et al (2003) provedli dlouhodobý *in-situ* experiment s přidavkem izotopu ^{207}Pb do opadového horizontu O a za 17 let nezaznamenali významný průnik tohoto olova do minerálního horizontu C. Předpokládám, že v našem případě přestože v opadovém horizontu O nedochází k významně sorpci přidaného olova, rovněž nemůže dojít k migraci olova do minerálního horizontu C. Toto dokládá právě provedený sorpční kolonový experiment.

Dalším faktorem ovlivňující sorpci olova v půdních horizontech je reakční čas, v tomto případě se jedná o čas po, který je zadržován roztok ve forezním půdním

prostředí. U nerozloženého nebo částečně rozleženého půdného humusu, lze považovat tento čas za kratší, zatímco u zcela rozloženého humusu za delší.

Stille et al. (2011) publikovali zcela opačné výsledky o chování atmosférického olova. Na základě studia radioaktivního izotu ^{210}Pb autoři uvádějí, že atmosférické olovo je mobilní a snadno migruje půdním profilem.

Na základě výsledků experimentu lze jednak vyloučit vertikální migraci a zároveň nelze vyloučit migraci horizontální.

8. Závěr

Navzdory tomu, že testované půdy představují hutnictvím vysoce kontaminované půdy s nejvyššími koncentracemi olova v České republice, lze vyloučit potencionální migraci atmosférického olova půdním profilem jehličnatého lesa. Nelze tak potvrdit výsledky jiných prací studující migraci olova. Přesto že v opadovém horizontu O nedocházelo k žádné sorpci, lze vzhledem k životnosti tohoto horizontu očekávat zapracování atmosférického olova do nižšího humusového horizontu, kde jak vyplývá z kolonových experimentů, je toto olovo pevně fixováno. Tímto lze potvrdit druhou dohadovanou hypotézu tedy, že atmosférické olovo je vázáno bez současného uvolnění původního olova. Na základě prezentovaných dat ovšem nelze vyloučit migraci vertikální, která za jistých okolností může ohrozit přilehlé malé vodní toky. Na základě těchto dat lze považovat míru rizika ohrožení podzemních vod kontaminací olovem za velmi nízkou.

9. Přehled literatury a použitých zdrojů

- Aichler, J., Alex, J., Aulický, R., Badár, J., Bednařík, P., Beran, P., . . . Břehovský, S. (2003). Rudné a uranové hornictví České republiky. *Anagram. Praha*.
- Alloway, B. J., & Alloway, B. (1995). Heavy metals in soils.
- Bencko, V., Cikrt, M., & Lener, J. (1984). *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka*: Avicenum.
- Benes, B. Hodnocení zdravotních dopadů expozice olovu.
- Beneš, S. (1994). Obsahy a bilance prvku ve sférách životního prostředí: Ministerstvo zemědělství ČR, druhé vydání, Praha.
- Boruvka, L., HuanWei, C., Kozák, J., & Kristoufkova, S. (1996). Heavy contamination of soil with cadmium, lead and zinc in the alluvium of the Litavka river. *Rostlinna Vyroba*, 42(12), 543-550.
- Buol, S. W., Southard, R. J., Graham, R. C., & McDaniel, P. A. (2011). *Soil genesis and classification*: John Wiley & Sons.
- Cibulka, J. (1991). *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*: Academia-Min. životního prostředí ČR.
- Dejmal, I. (2001). Návrh územního plánu města Příbram online: <http://pribram.eu/zivot-ve-meste/zivotni-prostredi/prirodni-podminky-pribrami.html>.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., & Komárek, M. (2004). ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 378(2), 311-317.
- Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., & Bezdička, P. (2005). Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere*, 58(10), 1449-1459.
- Gedroic. (1963). Chemical analysis of soils. Jerusalem: Izrael.
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*: Elsevier.
- Hraško, J., Bedrna, Z., & Pavelka, Š. (1988). *Aplikované půdoznalctvo*: Příroda.
- Chrastný, V., Vaněk, A., Komárek, M., Farkaš, J., Drábek, O., Vokurková, P., & Němcová, J. (2012). Incubation of air-pollution-control residues from secondary Pb smelter in deciduous and coniferous organic soil horizons: Leachability of lead, cadmium and zinc. *Journal of hazardous materials*, 209, 40-47.
- Jandák, J. (2001). Půdoznalství. 1. vyd. Brno, AF MZLU Brno, 2001. 142 s: ISBN 80-7157-559-3.
- Jandák J., P. E., Hybler V., Pospíšilová L. (2005). Základní metody odběru půdních vzorků: Mendelu, Ústav agrochemie, půdoznalství, mikrobiologie a výživy rostlin (AF).
- Kim, N. D., & Fergusson, J. E. (1994). The concentrations, distribution and sources of cadmium, copper, lead and zinc in the atmosphere of an urban environment. *Science of the total environment*, 144(1), 179-189.
- Kitman, J. L. (2000). The secret history of lead. *NATION-NEW YORK*-, 270(11), 11-11.
- Klaminder, J., Bindler, R., Rydberg, J., & Renberg, I. (2008). Is there a chronological record of atmospheric mercury and lead deposition preserved in the mor layer (O-horizon) of boreal forest soils? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 703-712.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International*, 34(4), 562-577.
- Komárek, M., Chrastný, V., Ettler, V., & Tlustoš, P. (2006). Evaluation of extraction/digestion techniques used to determine lead isotopic composition in forest soils. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(6), 1109-1115.

- Kutílek, M. (1971). Ekologická klasifikace půdní vlhkosti. *Vodní hospodářství*, 9, 250-256.
- MŽP. (2013). *Poškození půdy kontaminací (nepublikováno)*.
- Němcová, I., Čermáková, L., & Rychlovský, P. (2004). *Spektrometrické analytické metody I*: Univerzita Karlova.
- Němeček, J. (2001). *Taxonomický klasifikační systém půd České republiky*: Česká zemědělská univerzita.
- Opekar, F., Jelínek, I., Rychlovský, P., & Plzák, Z. (2002). Základní analytická chemie. *UK, Karolinum, Praha*.
- Raviv, M., Wallach, R., Silber, A., & Bar-Tal, A. (2002). Substrates and their analysis. *Hydroponic production of vegetables and ornamentals*, 25-101.
- Rieuwerts, J. S., Farago, M., Cikrt, M., & Bencko, V. (1999). Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 58(3), 317-335.
- Richter, M., & ING, E. (2004). *Technologie ochrany životního prostředí*: Univ. Jana Evangelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí.
- Rubeš, D. (2012). Ovlivnění krasových procesů půdami pod travnatou vegetací.
- Sáňka, M., & Materna, J. (2004). *Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR*: Ministerstvo životního prostředí.
- Smejtek, L. (1987). Vývoj osídlení Příbramska v mladším pravěku a jeho vztah k přírodnímu prostředí. *Vlastivědný sborník Podbrdská*.
- Stille, P., Pourcelot, L., Granet, M., Pierret, M.-C., Guéguen, F., Perrone, T., . . . Chabaux, F. (2011). Deposition and migration of atmospheric Pb in soils from a forested silicate catchment today and in the past (Strengbach case): Evidence from ^{210}Pb activities and Pb isotope ratios. *Chemical Geology*, 289(1), 140-153.
- Suchara, I., & Sucharová, J. (2002). Distribution of sulphur and heavy metals in forest floor humus of the Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution*, 136(1-4), 289-316.
- Sucharová, J., & Suchara, I. (2004). Current multi-element distribution in forest epigeic moss in the Czech Republic—a survey of the Czech national biomonitoring programme 2000. *Chemosphere*, 57(10), 1389-1398.
- Šimek, M. (2003). *Základy nauky o půdě. 1. Neživé složky půdy*. BF JU, České Budějovice.
- Tichý, M. (1998). *Toxikologie pro chemiky: Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*: Karolinum.
- Tlustoš, P., Száková, J., Kořínek, K., Pavlíková, D., Hanč, A., & Balík, J. (2006). The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil. *Plant Soil Environ*, 52(1), 16-24.
- Tomášek. (2000). *SOM: Analýza rizik při sanaci uranového ložiska Příbram. Mníšek pod Brdy: Středisko odpadů Mníšek s. r. o. (nepublikováno)*. DIAMO, s. p.
- Vokoun, J. (2000). *Klasifikační systém lesních půd (uplatňující Morfogenetický klasifikační systém půd (1991))*.
- Wen F, H. H., Yao N, Yan Z, Bai L, Li F. (2013). Effects of simulated acid rain, EDTA, or their combination, on migration and chemical fraction distribution of extraneous metals in Ferrosol.
- WHO. (2014).
- Yang, R., Tang, J., Chen, X., & Hu, S. (2007). Effects of coexisting plant species on soil microbes and soil enzymes in metal lead contaminated soils. *applied soil ecology*, 37(3), 240-246.

Zákony a vyhlášky:

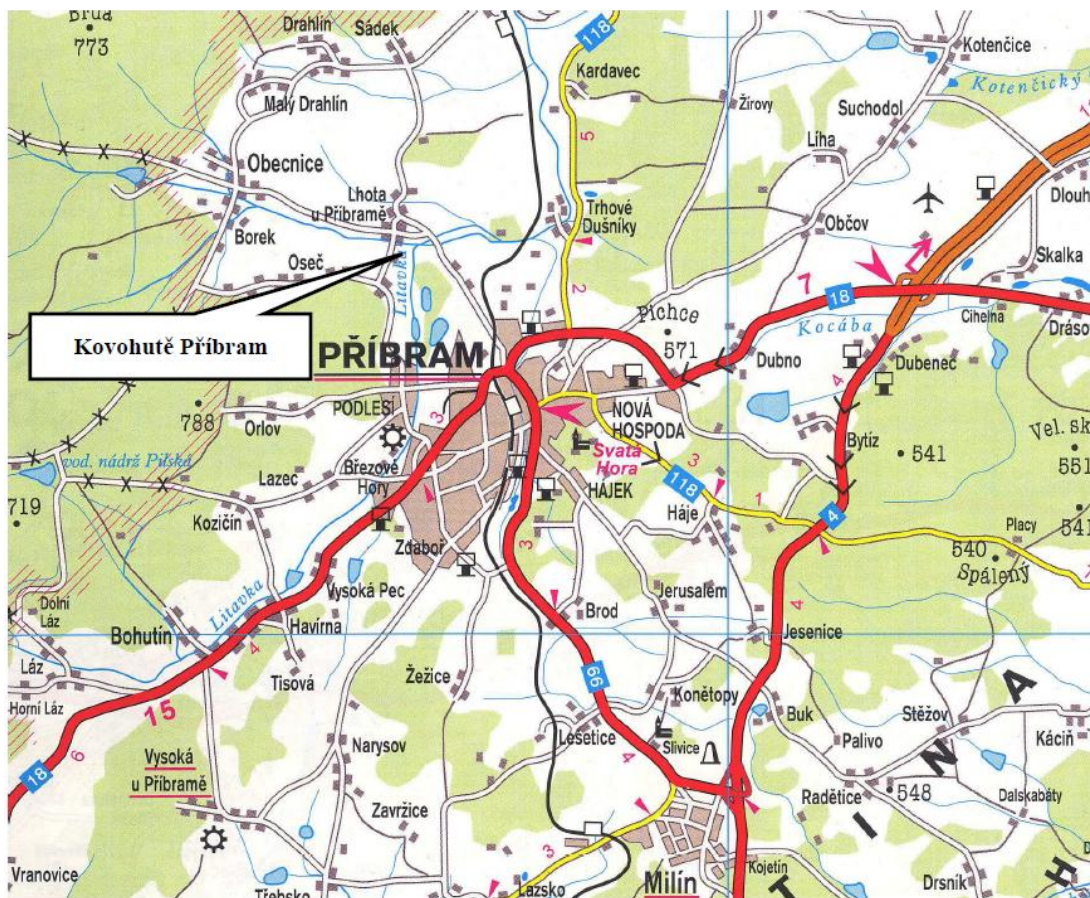
Vyhláška č. 382/2001 Sb., Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 356/2002 Sb., kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování.

Internetové zdroje:

- 1) http://www.projekt-eu.unas.cz/moduly/nlp/cviceni-nlp/diagnosticke_pudni_horizonty_svp.pdf
- 2) <http://arnika.org/olovo>
- 3) http://ekosoma.cf.cz/images/info_4453.gif
- 4) Těžké kovy v životním prostředí:
http://web.gli.cas.cz/cs/system/files/users/public/navratil_14/gallery_assist/Tezke_kovy_v_ZPII.pdf

10. Přílohy



Obr.2: Lokace Kovohutí Příbram, dostupné na mapy.cz

11. Tabulka s naměřenými hodnotami a publikovaný článek

V následující tabulce je popis experimentu. Jednalo se o navážku 2g vzorku půdního profilu ozn. "O" - opad, "F+H"- smíšený, "A"-organominerální, "C" minerální. Každý půdní profil byl proléván 33,3 ml roztoku o koncentraci 5ppm Pb, po dobu devíti týdnů.

	č. vzorku	1SPN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	č. vzorku	1SPN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	č. vzorku	1SPN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC
0.	1	"O"	131,2	116,2mg/l	5	"O"	332,9	124,1mg/l	9	"O"	415,9	98,95mg/l
	2	"F+H"	563,4	28,60mg/l	6	"F+H"	811,5	44,39mg/l	10	"F+H"	973,0	47,15mg/l
	3	"A"	1009,1	12,35mg/l	7	"A"	1012,7	18,90mg/l	11	"A"	1061,6	11,23mg/l
	4	"C"	177,5	8,400mg/l	8	"C"	132,9	6,866mg/l	12	"C"	89,0	4,424mg/l
Start dne:	10.10.2012	ozn. 1OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	12.10.2012	ozn. 1OPSN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	15.10.2012	ozn. 1OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC
1.	13	"O"	244,5	42,37mg/l	17	"O"	149,1	28,64mg/l	21	"O"	111,8	20,14mg/l
	14	"F+H"	637,5	25,40mg/l	18	"F+H"	565,8	21,33mg/l	22	"F+H"	489,6	18,28mg/l
	15	"A"	843,2	8,230mg/l	19	"A"	685,2	5,158mg/l	23	"A"	455,7	4,314mg/l
	16	"C"	107,4	5,000mg/l	20	"C"	84,3	3,324mg/l	24	"C"	67,6	2,206mg/l
	17.10.2012	2OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	19.10.2012	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	22.10.2012	2OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	
2.	25	"O"	83,5		29	"O"	102,2		33	"O"	82,5	
	26	"F+H"	562,7		30	"F+H"	510,8		34	"F+H"	558,5	
	27	"A"	514,0		31	"A"	571,5		35	"A"	436,9	
	28	"C"	117,0		32	"C"	104,4		36	"C"	133,0	
	24.10.2012	3OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	26.10.2012	3OPSN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	29.10.2012	3OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC
3.	37	"O"	81,4		41	"O"	66,9		45	"O"	60,1	
	38	"F+H"	609,0		42	"F+H"	571,4		46	"F+H"	496,9	
	39	"A"	501,0		43	"A"	539,6		47	"A"	477,3	
	40	"C"	91,0		44	"C"	48,1		48	"C"	84,0	
	31.10.2012	4OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	2.11.2012	4OPSN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	5.11.2012	4OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC
4.	49	"O"	52,6		53	"O"	75,9		57	"O"	35,1	
	50	"F+H"	504,2		54	"F+H"	480,9		58	"F+H"	709,7	
	51	"A"	662,1		55	"A"	389,7		59	"A"	288,1	
	52	"C"	154,2		56	"C"	227,9		60	"C"	67,3	
	7.11.2012	5OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	9.11.2012	5OPSN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	12.11.2012	5OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC
5.	61	"O"	53,0	17,28mg/l	65	"O"	74,8	18,85mg/l	69	"O"	79,3	21,49mg/l
	62	"F+H"	597,8	26,16mg/l	66	"F+H"	782,4	28,76mg/l	70	"F+H"	680,7	28,41mg/l
	63	"A"	381,1	5,632mg/l	67	"A"	261,5	8,700mg/l	71	"A"	396,6	6,398mg/l
	64	"C"	381,1	11,70mg/l	68	"C"	55,9	5,685mg/l	72	"C"	75,4	7,556mg/l
	14.11.2012	6OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	16.11.2012	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	19.11.2012	6OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	
6.	73	"O"	82,1		77	"O"	56,9		81	"O"	71,8	
	74	"F+H"	764,0		78	"F+H"	333,0		82	"F+H"	338,4	
	75	"A"	709,0		79	"A"	363,0		83	"A"	269,9	
	76	"C"	182,0		80	"C"	209,7		84	"C"	113,1	
	21.11.2012	7OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	23.11.2012	7OPSN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	26.11.2012	7OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC
7.	85	"O"	69,7		89	"O"	52,2		93	"O"	57,7	
	86	"F+H"	290,6		90	"F+H"	318,9		94	"F+H"	358,5	
	87	"A"	318,4		91	"A"	237,7		95	"A"	344,3	
	88	"C"	91,2		92	"C"	81,0		96	"C"	91,3	
	28.11.2012	8OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	30.11.2012	8OPSN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	3.12.2012	8OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC
8.	97	"O"	44,9		101	"O"	56,4		105	"O"	48,1	
	98	"F+H"	394,8		102	"F+H"	480,5		106	"F+H"	479,6	
	99	"A"	302,7		103	"A"	586,0		107	"A"	359,3	
	100	"C"	61,5		104	"C"	127,0		108	"C"	55,2	
	5.12.2012	9OPSN1	208 Pb [µg.l-1]	7.12.2012	9OPSN2	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	12.12.2012	9OPSN3	208 Pb [µg.l-1]	DOC/TOC	
9.	109	"O"	43,7	7,719mg/l	113	"O"			117	"O"		
	110	"F+H"	738,7	1,184mg/l	114	"F+H"			118	"F+H"		
	111	"A"	800,9	2,695mg/l	115	"A"			119	"A"		
	112	"C"	45,7	0,5235mg/l	116	"C"			120	"C"		



Lead migration in smelter-impacted deciduous and coniferous organic soil horizons based on a long-term *in-situ* implantation and laboratory column experiments



Vladislav Chrastný^{a,*}, Aleš Vaněk^b, Eva Čadková^c, Alice Růžičková^a, Ivana Galušková^b, Dagmar Faturíková^a, Michael Komárek^a

^a Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6, Czech Republic

^b Faculty of Agronomy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, Czech Republic

^c Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Prague 5, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 29 July 2014
Editorial handling by M. Kersten

ABSTRACT

Lead (Pb) contamination of forest soils constitute a serious threat against soil organisms and wildlife and the transport of previously deposited Pb from surface soils is of high environmental relevance. We studied the migration of Pb in highly contaminated deciduous and coniferous soils in a smelting area. A mixture of fermented/humified (F+H) deciduous and coniferous soil horizons highly contaminated by Pb smelting operations were implanted to the same horizon types in an area of low Pb atmospheric input for 6 months. The implantation was accompanied with mechanical turbation, which caused changes in the soil parameters, i.e., CEC (cation exchange capacity), C_{org} (organic carbon) or pH. The target soil horizons F+H (and partly A) were enriched with Pb, compared to background concentrations. The retention of Pb in smelter-impacted coniferous forest soil horizons L (raw litter), F+H, A (organo-mineral) and C (mineral) was studied using a column experiment.

As a result of the Pb addition with a specific isotope composition (American galena) it was found that with the exception of the L horizon, all of the added Pb was completely retained in soil horizons. The isotope composition of Pb in eluate from the L horizon was represented by linear mixing between the original and added Pb sources. The majority of Pb would be eluted from the L horizon after less than 5 years (using linear approximation).

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The mining and smelting area Příbram is situated approximately 60 km South West from Prague, Czech Republic. The history of metallurgy in the area of Příbram dates back 700 years (the first written document is from 21st of April 1311). According to the press release of the company Kovohutě Příbram (Anonymous, 2011), the smelter has been located at its current location since 1786. The estimated Pb smelter production, from the beginning of operations to the present time, has reached more than 1.5 million tons (Anonymous, 2011). Since 1972, the smelter has been processing secondary material (i.e., lead accumulators, solder, dust and sludge from metallurgy, etc.) (Dostál et al., 2007). After Kovohutě Příbram became part of the German company Varta in 1994 a new furnace with modern after-burning technology was installed. The smelter is now capable of processing all of the lead

waste produced in the Czech Republic in a more environmentally-friendly manner.

However, researchers have detected high levels of toxic metals in soils (Ettler et al., 2004, 2005; Rieuwert et al., 1999) and stream sediments (Ettler et al., 2006) in the area, as a consequence of the rich mining and smelting history of the Příbram district. Ettler et al. (2005) studied Pb speciation in forested and tilled soils, adjacent to the Příbram smelter; the concentration of Pb in tilled soils was lower than in the forest soils. Accordingly, the mobility factor calculated by Kabala and Singh (2001), was much lower in tilled soils compared to forest ones, reaching 30% and 72%, respectively. Based on Pb isotope evidence, pollution caused by the smelter in the organic soil horizon has shifted towards the mineral soil horizon, with a penetration rate between 0.3 and 0.4 cm year⁻¹. The velocity of Pb vertical migration was obtained by dividing the depth of the organic soil horizon by the exposition time (30 years of car battery processing in the Příbram smelter) (Ettler et al., 2004). High Pb concentration was observed in surface and subsurface horizons, attaining 35.3 g kg⁻¹ (Ettler et al., 2004, 2005). The highest value

* Corresponding author. Tel.: +420 22438 2663; fax: +420 22438 1111.
E-mail address: chrastny@fp.czu.cz (V. Chrastný).