

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ A ENVIROMENTÁLNÍHO
MODELOVÁNÍ

**VÝSKYT OLOVA V ŽIVOTNÍM
PROSTŘEDÍ
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Vedoucí práce: Ing. Petra Kubínová, Ph.D.

Konzultant: Doc. Ing. Barbora Doušová, Csc.

Bakalant: Ladislav Vondrášek

2011



Česká zemědělská univerzita v Praze

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Fakulta životního prostředí

Školní rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

pro: Ladislava Vondráška

obor: Aplikovaná ekologie- KS

Název tématu: Výskyt olova v životním prostředí

Název tématu v anglickém jazyce: Presence of lead in the Environment

Zásady pro vypracování:

- Vypracování literárního přehledu o zkoumané problematice
- Charakteristika koloběhu olova v přírodním prostředí
- Zhodnocení vlivu člověka na koloběh olova





Rozsah grafických prací:
Dle potřeby

Rozsah průvodní zprávy:
30 stran

Seznam odborné literatury:

- Čibulka J., 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia. Praha, 427 s.
Český hydrometeorologický ústav, 2008: Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2007. Praha, 241 s.
Đuriš M., 2005: Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy. Výzkumný ústav rostlinné výroby. Praha, 35 s.
Komárek M., Ettlér V., Chrástný V., Mihajlevič M., 2008: Lead isotopes in environmental science: A review. Environment International 34: 562-577.
Marhold J., 1986: Přehled průmyslové toxikologie, organické látky, svazek 2. Avicenum. Praha: 763-1700.
Navrátil T., Rohovec J., 2006: Olovo- těžká minulost jednoho z těžkých kovů. Vesmír 9: 518-521.
Uhlířová H., Fadrhonsová V., Bíba M., Lochman V., 2002: Depozice a pohyb vybraných látek v lesních ekosystémech s vazbou na potravní řetězec. Chemické listy 96: 598-606.

Vedoucí bakalářské práce:
Ing. Petra Kubínová, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce:
Doc. Ing. Barbora Doušová, Csc.

Datum zadání bakalářské práce:
17. 5. 2010

Termín odevzdání bakalářské práce:
30. 4. 2011

Vedoucí katedry



V Praze dne

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Kubínové, Ph.D., a že jsem uvedl všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpal.

V Praze 25 .3 .2011

.....

Poděkování

Chtěl bych zde poděkovat za vstřícné a odborné vedení práce Ing. Petře Kubínové, Ph.D. a dále konzultantce Doc. Ing. Barboře Doušové, Csc. Za pomoc a poskytnutí cenných materiálů bych chtěl poděkovat ostatním a především uvádím Doc. Mgr. Marka Vacha, Ph.D., Ing. Ivanu Sýkorovou, DrSc. z Ústavu pro strukturu materiálů a hornin AV ČR a Doc. Ing. Radima Váchu, Ph.D. z Výzkumného ústavu meliorací a ochrany půdy.

Abstrakt

Olovo je jeden z nejpoužívanějších a nejtoxičtějších kovů již od starověku kvůli snadnému zpracování a nekomplikované výrobě. V životním prostředí se vyskytuje v neogenní a antropogenní formě. Toxické a ekotoxické účinky olova byly známy již od starověkého Egypta a z hlediska zdravotního významně ovlivňovaly lidskou populaci. Olovo působí negativně na celou řadu lidských orgánů a celkově na vývoj dětí, kdy zaznamenáváme určitý rozdíl při účincích organických a anorganických sloučenin. Od 80. let 20. století se začal prosazovat trend omezovat a úplně nahrazovat olovo v průmyslu a hlavně u automobilů, čímž jsme se začali legislativně chránit proti jeho nejtoxičtějším organickým formám. I přes snahy, kdy se snažíme olovo z naší zemské biosféry zcela odstranit, zůstává tento kov akumulován v životním prostředí. Dnes již existuje hodně účinných dekontaminačních technologií, jak olovo odstraňovat z ekosystému, ale i tak se musí provádět jeho lokální biomonitoring v zájmu veřejného zdraví. Třebaže se dosáhlo hodně úspěchů při eliminaci olova a jeho sloučenin pořád existují techniky, které nejdou ještě zcela provozovat bez olova jako při výrobě baterií, při pájení, při výrobě skel, při využití u stínění nebezpečné radiaci. De facto každá i esenciální sloučenina může mít ve velkém karcinogenní vlastnosti, což je myšlenka středověkého zakladatele toxikologie Paracelsa, kterou podporuje i možné úvahy o esencialitě toxických kovů v ultrastopovém množství. Pokud existují úvahy o potřebnosti stopových prvků, tak je potřeba tyto skutečnosti zkoumat ze zdravotnického hlediska, což konkrétně u olova obnáší jeho vliv na tvorbu cholesterolu v lidském organismu. Snížili jsme limity emisí i po stanovenou úroveň, která vyhovuje potřebným přísným kritériím EU, ale i tak Evropský úřad pro bezpečnost potravin EFSA prohlásil, že konkrétně neví, jaké množství olova již není toxické. Všechny výsledky výzkumu tedy naznačují, že zkoumání bioakumulací olova a jeho dalších možných účinků není u konce a dále musí pokračovat.

Klíčová slova: těžké kovy, znečištění biosféry, ekotoxicita

Abstract

Lead is one of the most common and most toxic metal since ancient times for easy processing and uncomplicated production. In the environment occurs in the neogenic and anthropogenic means. Toxic and ecotoxicological effects of lead have been known since ancient Egypt and in terms of health significantly affected the human population. Lead has negative effects on many organs and the overall development of children, where we note a difference in the effects of organic and inorganic compounds. Since the 80th of the 20th century, began to promote the trend to reduce and completely replace lead in the industry and especially for cars, so we started to legally protect against the most toxic organic forms. Despite the efforts of completely remove of lead from terrestrial biosphere, this metal remains accumulated in the environment. Today there are many effective decontamination technologies to remove lead from the ecosystem, but it must make its local biomonitoring in public health. Although it achieved much success in the elimination of lead and its compounds, there are still techniques that do not yet fully manage without a lead battery manufacturing, soldering, glass manufacturing, hazardous radiation shielding. De facto, any compound may also be essential in large-carcinogenic properties, which is the medieval idea of the founder of toxicology Paracelsus, which can be supported by consideration of esenciality ultratrace metals in toxic quantities. If there are considerations about the need for trace elements, it is necessary to examine these facts from the medical point of view, which specifically involves effect of lead on the formation of cholesterol in the body. We have reduced emissions limits after a specified level, which meets the required stringent EU criteria, but even so, the European Food Safety Authority EFSA said that it specifically does not know how much lead is no longer toxic. All results of this research suggest that examining bioaccumulation of lead and other possible effects is not complete and must continue.

Keywords: heavy metals, pollution of the biosphere, ecotoxicity

Obsah

1. Úvod.....	9
1.1 Cíle práce	9
1.2 Metodika	10
2. Olovo (literární rešerše)	11
2.1. Popis	11
2.1.1 Fyzikální a chemická charakteristika olova.....	11
2.1.2 Sloučeniny olova.....	12
2.1.3 Izotopová geochemie olova	15
2.1.5 Toxicita a ekotoxicita olova	16
2.2. Výroba a využití olova.....	18
2.2.1 Historie a využití olova	18
2.2.2 Výroba a těžba olova.....	19
2.2.3. Využití olova v současnosti.....	21
2.3. Výskyt olova v životním prostředí	24
2.3.1 Výskyt olova v horninách, nerostech a v půdě	24
2.3.2 Výskyt olova ve vodách	25
2.3.3 Výskyt olova v ovzduší.....	27
2.4. Antropogenní vlivy na výskyt olova v životním prostředí	28
2.4.1 Dekontaminace olova.....	30
2.5 Analytická chemie olova	33
2.6 Legislativní předpisy	35
2.7. Možnosti kontaminace olovem, zdravotní následky a vliv na biosféru	38
3. Diskuse.....	41
4. Závěr	44
5. Seznam použité literatury.....	46

1. Úvod

Kvůli své relativní dostupnosti a nekomplikované výrobě patří olovo mezi nejdéle známé kovy. Zároveň patří mezi nejtoxičtější používané kovy - i ve stopovém množství může poškozovat lidské zdraví. Olovo je rizikový prvek i z hlediska životního prostředí - v přírodě se akumuluje v abiotických i biotických složkách biosféry.

Přestože v mnoha zemích je omezováno používání olova v průmyslové výrobě a bylo zakázáno používání olovnatého benzínu, projevují se důsledky kontaminace olovem i dnes - proto důležité se účinky olova detailně zabývat.

Od roku 1997 je patrný významný trend ve snižování obsahu olova při monitoringu atmosférických depozic.

Jenže ne všechny země respektují ekologickou politiku a olovo se navíc dokáže akumulovat v povrchové vrstvě půd, sedimentech povrchových odtoků i v lesních ekosystémech za vzniku chemických komplexů. Vehikulární charakter oloveného aerosolu způsobuje, že jeho značná část zůstává v atmosféře dlouhou dobu, po kterou je transportován na velké vzdálenosti. Třebaže je olovo stopový prvek, tvoří i dlouhou řadu primárních minerálů, to ho předurčilo stát se materiálem, který byl globálně dostupný a také zpracováván člověkem – tím již od dob starého Říma člověk emise olova několikanásobně rozšířil.

V podstatě nejdůležitější je omezit spotřebu olova ve výrobě na minimum za podmínek ekonomicky přijatelné náhrady. Mezi zásadní preventivní způsob snižování emisí olova patří globální osvětová činnost o vlivu tohoto kovu na lidské zdraví.

1.1 Cíle práce

Tato bakalářská práce je zaměřena na výskyt olova v životním prostředí. Zahrnuje nejprve fyzikálně-chemickou charakteristiku olova jako chemického prvku. Ve druhé části jsou v práci popsány chemické sloučeniny prvku anorganického i organického původu, s ohledem na jejich chemické vlastnosti i formy za stanovených podmínek. V této kapitole je zahrnuta část toxikologická i objasnění výskytu izotopů olova, přičemž detailnější pohled na izotopovou chemii nám dokáže mapovat historii a vyhodnocovat dopady na ekosystémy budoucnosti. Třetí část práce se zabývá průmyslovou výrobou olova a jeho praktickým použitím jako suroviny k dalšímu zpracování. Na tuto část navazuje problematika geochemického výskytu olova v půdě, vodě a ovzduší. Zároveň tu dochází ke srovnání výskytu olova v minulosti

a současnosti. Čtvrtá část rozebírá antropogenní vliv na olovo v životním prostředí, který za času olovnatého benzinu činil až 99% globálního podílu olova na atmosférické depozici. Olovo je srovnáváno jako neogenní a antropogenní, přičemž se dochází analýzou k vyhodnocení jeho původu v současnosti. Analytická chemie olova je věnována metodám dokazujícím přítomnost olova a celkový obsah při jeho stanovení. Dekontaminace olova nastiňuje možné metody odstranění kovu z půdy, resp. ŽP, přičemž bere v úvahu mobilitu olova za určitých hydrogeologických podmínek. Zmíněny jsou i nové trendy fytořediačních technologií. V závěru se zmiňují o právních úpravách, které ČR přebírá z právních norem EU. Příslušné právní předpisy pro limity nebezpečných chemických látek stanovuje Ministerstvo životního prostředí, ale svůj význam pro vydávání vyhlášek v rámci oblasti legislativy olova sehrály i Ministerstvo dopravy a Ministerstvo zemědělství. Ve studii je vyhodnocen i možný dopad na lidské zdraví, životní prostředí a možnosti asanací, které snižují karcinogenní dopad na biosféru planety Země.

1.2 Metodika

Nejprve jsem si vypracoval literární přehled o dané problematice, přičemž jsem použil zejména články z odborných časopisů Vesmír a Chemické listy. K získání přehledu o chemických vlastnostech olova a jeho sloučeninách jsem využil odbornou literaturu zejména z VŠCHT a z Národní technické knihovny.

Dále jsem navštívil pracoviště Českého hydrometeorologického ústavu, Výzkumného ústavu vodohospodářského T.G.M., Ústavu anorganické chemie AV ČR, Ústavu pro strukturu materiálů a hornin AV ČR, Geologického ústavu AV ČR a Výzkumného ústavu pro melioraci a ochranu půdy. V těchto institucích jsem získal cenné informace - ať už z jejich odborných knihoven nebo přímo od zaměstnanců.

Zorientovat se v problematice mi pomohly i internetové materiály Výzkumného ústavu pro rostlinnou výrobu, jež tak zprostředkovaně dává do oběhu výzkumy Vědeckého výboru pro fytořediání a životní prostředí.

Zahraniční vědecké články jsem převážně získal na uvedených pracovištích, či na placených vědeckých serverech Národní technické knihovny a jinde. Dále jsem použil materiály z univerzitní knihovny ČZU v Praze.

Na všechny použité prameny odkazují v textu a jejich souhrn je uveden v kapitole 5 jako seznam literatury.

V rámci řešeného tématu, kde se zabývám olovem v životním prostředí a komparací s minulostí, jsem musel nastudovat řadu studií, jež se věnují celkovému zastoupení přírodní imobilního a antropogenního mobilního v biosféře, přičemž jsem se snažil vyhodnotit možná zdravotní hlediska toxického působení na organismy a globální ekosystém. V rámci zpracování této bakalářské práce jsem se dostal i k zajímavým

výzkumným studiím monitorující vyhodnocení zdravotního rizika ve spojení s olovem a biogeochemickou působností olova.

2. Olovo (literární rešerše)

2.1. Popis

2.1.1 Fyzikální a chemická charakteristika olova

Olovo je modrobílý kovový prvek. Na čerstvém řezu je lesklý, ale na vzduchu se stává rychle matným. Z běžných toxických těžkých kovů je nejměkčí, s nízkým bodem tání. Vyznačuje se dobrou tažností, kujností a dobře se válcuje, ale jeho pevnost je nízká. Snadno vytváří slitiny, jelikož se dobře mísí, pájí i svařuje. Patří mezi diamagnetické kovy (Vejnar 2008). Základní fyzikální vlastnosti pravého kovu jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka 1: Fyzikální charakteristika olova (www.prvky.com)

český název	Olovo
mezinárodní název	Plumbum
anglický název	Lead
chemická značka	Pb
protonové číslo	82
relativní atomová hmotnost	207,2
teplota tání [°C]	327,502
teplota varu [°C]	1740
hustota [g cm ⁻³]	11,34
skupenství za normálních podmínek při 20 °C	pevné
Atomový poloměr (r_{atomu} , pm (10^{-12} m))	175

Olovo je v Mendělejevě periodické tabulce prvků řazeno ve IV. A skupině, spolu s cínem mezi skupinu ostatních kovů. Jeho atom je natolik rozměrný, že nedokáže

vytvářet dvojnásobné vazby Pb=Pb (Jursík 2002). S rostoucí velikostí atomu dochází k poklesu vazebných úhlů, kdy velké atomy vazebné páry elektronů odpuzují, čímž je odmítána hybridizace atomových orbitalů. Tudíž je u olova menší předpoklad vytvářet excitovaný stav, při kterém se vypudí elektron z s-orbitalu do p-orbitalu, kde vznikají čtyři vazby schopné elektrony pro oxidační stav IV, který předpokládá další chemické reakce (Jursík 2001).

Olovo se nejvíce vyskytuje v oxidačním stavu +II a +IV, sloučeniny dvojmocného olova jsou nejstabilnější. Oxidační stav +IV je nestabilní, při kterém vzniká silné oxidační činidlo, které se samo redukuje. Sloučeniny s oxidačním stavem +IV lze připravit pouze působením silných oxidačních činidel (Klikorka et al. 1989).

Je-li olovo rozmělněno na menší částice, pak vytváří koherentní nereaktivní vrstvičku oxidů, sulfidů či uhličitanů (Marshall et Fairbridge 1999). Olovo je poměrně málo reaktivní, ale na vzduchu vytváří na povrchu tenkou zoxidovanou vrstvu oxidu, hydroxidu a uhličitanu. Tento kov odolává působení vodných roztoků slabých kyselin a bází. Olovo se oxiduje v reakci s kyslíkem za vysokých teplot, či-li za poměrně velkého energetického přísunu, na PbO (oxid olovnatý), či až dále na Pb₃O₄ (oxid olovnato-olovičitý). Reakce s nekovem nastává také až po vysokých teplotách a jelikož je olovo značně stabilní kov, tak vytváří oxidační stav +II.

2.1.2 Sloučeniny olova

Anorganické sloučeniny

Oxid olovnatý (PbO) je monooxid olova vyskytující se ve dvou formách, a to v červené tetragonální struktuře a ve žluté orthorombické struktuře. Orthorombická struktura je stabilní až nad 488 °C. Tetragonální struktura olova je nejpoužívanější anorganickou sloučeninou a orthorombická forma je jen deformací předchozí struktury. Vyrábí se oxidací roztaveného olova kyslíkem, či vzduchem při teplotě nad 600 °C. PbO je amfoterní oxid, a proto se snadno rozpouští v kyselinách i v hydroxidech. PbO vytváří smíšené oxidy, které jsou kvůli feroelektrickému chování zajímavé z hlediska průmyslu.

Nutno poznamenat, že olověné feroelektrické krystaly jsou piezoelektrické, což je další významná vlastnost pro elektrotechniku. **Feroelektrické smíšené oxidy s Pb (+II)** mají deformovanou strukturu perovskitu, například žlutý titaničitan olovnatý PbTiO₃ nebo bezbarvý zirkoničitan olovnatý PbZrO₃. Ostatní s Pb (+II) tvoří tetragonální strukturu typu wolframového bronzu, například diniobičnan olovnatý PbNb₂O₆ či dititaničitan olovnatý PbTi₂O₆. Olovnaté feroelektrické soli jsou kvůli vysoké Curieho teplotě výhodné pro vysokoteplotní využití. (Greenwood et Earnshaw 1984)

Oxid olivičitý (PbO₂) je redoxně málo stabilní dioxid. Je to černá orthorombická polymorfní struktura krystalů vznikajících za vysokých tlaků. Je to také amfoterní oxid, i když kyselejší než PbO. Protože je nestabilní, tak je silným oxidačním

činidlem. Lze vyrobit oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4 v kyselině dusičné, nebo oxidací hydroxidu olovnatého chlorem i chlornanem. (Greenwood et Earnshaw 1984; Klikorka et al. 1989)

Minium je červený oxid, je to směs **$2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$** , která má a měla rozsáhlé využití jako pigment v antikoročních úpravách. Nejčastěji se vyrábí oxidací vzdušným kyslíkem buď PbO , či PbO_2 při zhruba 500°C . (Klikorka et al. 1989)

Síran olovnatý (PbSO_4) je ve vodě málo rozpustný, tato jeho vlastnost je využívána v analytické chemii při stanovení obsahu síranů. V přírodě se vyskytuje jako sekundární minerál anglesit. (Greenwood et Earnshaw 1984)

Dusičnan olovnatý $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ je velmi dobře ve vodě rozpustný a připravuje se rozpuštěním PbO v HNO_3 (Greenwood et Earnshaw 1984).

Uhličitan olovnatý (PbCO_3) se v přírodě vyskytuje jako primární minerál cerrusit a lze ho laboratorně připravit působením na dusitan, nebo octan olovnatý za spolupůsobení uhličitanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, nebo sody Na_2CO_3 . Při této chemické reakci se vyloučí za nízkých teplot bílá sraženina uhličitanu a hydroxidu olovnatého $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$. Tato směs olovnatých solí dříve sloužila krycí bílý pigment. Dnes je pigment zdárně nahrazován málo toxickým TiO_2 . (Greenwood et Earnshaw 1984)

Sulfid olovnatý (PbS) vytváří těžký černý minerál zvaný galenit, který se obvykle používá k výrobě olova. Vyskytuje se v krychlové soustavě a krystaluje z horkých roztoků z hydrotermálních rudných žil, či metasomatického ložiska. Může obsahovat až 1 % stříbra - polovina světové těžby se získává z galenitu. (Greenwood et Earnshaw 1984; Drašnar 2005)

Sulfid olovnato-měďnato-antimonatý PbCuSbS_3 se v přírodě vyskytuje jako primární minerál bourbonit. Je vzhledem ocelově kovově šedý, neprůhledný, lesklý. Váže se na metamorfovaných kyzových ložiscích, málokdy vzniká jako minerál ve skartech. U olova je to málo významná ruda. (Drašnar 2005)

Molybdenan olovnatý (PbMoO_4) se v přírodě vyskytuje jako sekundární minerál wulfenit. Tvoří barvy hnědé, žluté, červené, oranžové, nazelenalé a je průhledný až úplně průsvitný. Tvoří tabulkovité a dipyramidální obrazce, je zrnitý až úplně celistvý. V aridních oblastech vzniká jako produkt oxidace galenitu. (Drašnar 2005)

Chlorid trifosforečnan olovnatý ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) se v přírodě vyskytuje jako sekundární minerál pyromorfit. Nejčastěji je zelený, nemůže být i hnědý, žlutý či šedý. Tvoří sloupečkovité až jehlicovité obrazce, vyskytuje se i v ledvinovitých shlucích. Je častým produktem oxidace galenitu. (Drašnar 2005)

Chlorid trivanadičnan olovnatý ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$) se v přírodě vyskytuje jako sekundární minerál vanadinit. Barva je žlutá, hnědá, červená či oranžová a je průsvitný a opakní. Vyskytuje se ve sloupcovitých až tlustých jehlicovitých krystalech, někdy tvoří ledvinovité i vláknité shluky. Vzniká hlavně v aridních

oblastech jako wulfenit a cerusit. Je to málo častý produkt oxidace galenitu. (Drašnar 2005)

Halogenidy s Pb^{2+} jsou chemicky stabilnější než halogenidy s Pb^{4+} . Halogenidy s Pb^{2+} jsou ve vodě nerozpustné pevné krystalické látky. Lze je připravit vysrážením vodného roztoku olovnatých solí s halogenvodíkem či halogenidovými aniony. Sloučeniny fluoridu olovnatého α - PbF_2 , chloridu olovnatého $PbCl_2$, bromidu olovnatého $PbBr_2$ tvoří bezbarvé orthorombické krystaly. Forma β - PbF_2 má kubickou fluoritovou strukturu jako CaF_2 . Žlutý jodid olovnatý PbI_2 má hexagonální vrstvenou strukturu mřížky jako CdI_2 . PbI_2 je fotovodivý, rozkládá se při ozáření zeleným spektrem světla. S Pb^{2+} existuje i řada smíšených halogenidů jako například fluorid chlorid olovnatý $PbClF$ a fluorid bromid olovnatý $PbBrF$. Nejdůležitější použití má $PbClF$ s tetragonální vrstvenou strukturou mřížky a ta se vytváří u velkého kationu působením dvou aniontů o rozdílných velikostech. Je málo rozpustný ve vodě a tvoří základ gravimetrické metody pro analýzy fluoru. Jediný stabilní halogenid s Pb^{4+} je žlutý PbF_4 . $PbCl_4$ je žlutá olejnatá kapalina stabilní pod teplotou $0^\circ C$ a zahřátím na $50^\circ C$ se rozloží na Cl_2 a $PbCl_2$. $PbBr_4$ je méně stabilní a existence PbI_4 nebyla vůbec zaznamenána. Stabilitu Pb^{4+} lze zvýšit tvořením solných komplexů a to třeba reakcí s vodným roztokem HCl s přídavkem halogenidu alkalického kovu. (Greenwood et Earnshaw 1984)

Chloristan olovnatý ($Pb(ClO_4)_2$) a **tetrafluoroboritan olovnatý ($Pb[BF_4]_2$)** jsou dobře rozpustné sloučeniny používané v galvanických lázních kvůli zvýšení odolnosti vůči korozím, nebo pro lepší mazací schopnosti u kovových dílů (Greenwood et Earnshaw 1984).

Organické sloučeniny

Tetraethyl olovo ($Pb(C_2H_5)_4$) je organokovová sloučenina zpomalující hoření a zároveň zvyšující oktanové číslo paliva. Olovo sloužilo také jako mazadlo ventilů a utěšňovalo spalovací motory. Dnes jsou u spalovacích motorů využívána jako aditiva organokovové sloučeniny manganu. Byla to vůbec nejpoužívanější organická sloučenina. Byla vyráběna chemickou reakcí etylchloridu C_2H_5Cl se slitinou $NaPb$ za podmínek zvýšeného tlaku i teploty (Jursík 2002; Navrátil et Rohovec 2006).

Tetramethyl olovo ($Pb(CH_3)_4$) jako organokovová sloučenina je pro člověka méně toxická než tetraethyl olovo $Pb(C_2H_5)_4$. Nebyly u něj prokázány příznaky otravy a snadno se vylučuje z těla. U zvířat byl zjištěn opak. Z technického hlediska je těkavější než tetraethyl olovo (Marhold 1986).

Octan olovnatý ($Pb(CH_3COO)_2$) brání kontaktu s kovem a využívá se k výrobě i skladování nápojů. Vzniká reakcí s kyselinou octovou, která má schopnost na vzduchu rozpouštět olovo.

Přestože je známo více než 2000 organometalických sloučenin olova, nejsou v průmyslu zdaleka tak využívány jako anorganické sloučeniny (Greenwood et Earnshaw 1984; Marhold 1986).

2.1.3 Izotopová geochemie olova

Výskyt olova je spjat s radioaktivním poločasem rozpadu, kdy končí jako poslední a stálý produkt tří radioaktivních izotopů. Dále je olovo i meziproduktem radioaktivních rozpadových řad (Neiser et al. 1993). V přírodě se vyskytují čtyři stabilní izotopy olova (tab. 2).

Tabulka 2. Přehled stabilních izotopů olova a jejich poměrné zastoupení (Neiser et al. 1993)

Izotop	Obsah v přírodě [%]
^{204}Pb	1,2
^{206}Pb	25,4
^{207}Pb	21,1
^{208}Pb	52,1

Izotopy olova mohou vznikat buď dlouhodobým záchytem elektronů, či vznikly již při prvotní nukleogenezi. Možnosti vzniků izotopů olova jsou různorodé, a proto i v přírodě je v různých lokalitách izotopické složení olova proměnlivé (Greenwood et Earnshaw 1984; Neiser et al. 1993). Holmesův-Houterův model pro množství olova v biosféře popisuje a vysvětluje historii Země, tudíž vede geochronologický záznam celé planety a zároveň přibližuje biogeochemické cykly. Primární kosmický izotop ^{204}Pb nepodléhá poločasům rozpadu a jeho množství je pevně fixováno v životním prostředí.

Pro srovnání izotopů olova a pro další poměrové srovnání s jinými radioaktivními izotopy k výpočtům a diagramům, je nutné stanovit prvotní poměr poločasů rozpadu radioaktivních izotopů olova, jež byly distribuovány při explozích supernov do kosmických mlhovin a tam vznikly z poločasů rozpadu uranu, či thoria. Takové primární olovo, ze kterého vycházíme, se dostalo do meteoritů a akumulovalo se i v naší planetě. Pro získání primárních hodnot izotopů je nutné vycházet z nepřeměněných, neztvěralých minerálů, proto Patterson v roce 1955 udělal analýzu z těchto primárních poměrů izotopů získaných měřením v meteoritu. Pak došlo ke komparaci analýz meteoritů i s jinými nalezišti meteoritů na naší planetě. Tady se analyzovaly poměry $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$. Při srovnání výsledků u meteoritů byly zjištěny stejné hodnoty a menší než v současných suchozemských zvětralých skalách, což dalo možnost datovat stáří Země. Aplikování modelu diagramu dle Holmese-Houtermana může vést k přesnému geologickému stanovení

různorodých lokalit, ale zjištěné hodnoty nemusí vždy korelovat se skutečností, jelikož skutečné výchozí zdroje hornin pro přímou chemickou analýzu mohou být uloženy v nedostupných a izolovaných podmínkách (Marshall et Fairbridge 1999).

2.1.5 Toxicita a ekotoxicita olova

Toxicita je obecně schopnost látky poškozovat živý organismus. Je důležité zjistit, jak dokáže fyzikálně-chemicky poškodit metabolismus určitého organismu a způsob pronikání do organismu i opakování toxické dávky (Leontovyč 1989; Pavlíková et al. 2006).

Olovo je toxický prvek, který se akumuluje v půdě, rostlinách i v živočišných organismech. V lidském organismu i v ostatních složkách životního prostředí má účinek stupňovitě-akutní, chronický a letální.

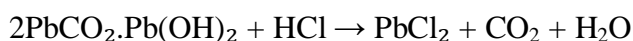
Otravy olovem jsou známy již od starověku – ať už barvivy, pigmenty nebo potrubím. Ve 20. století se zvýšilo zamoření životního prostředí sloučeninami olova, jež se začaly využívat v chemickém i hutním průmyslu a v energetice.

Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou toxické (Paleček et al. 1996). Olovo působí na nervový systém, cévy a krev. Při dlouhodobé expozici se až 98 % váže v kostní dřeni jako fosforečnan olovnatý $Pb_3(PO_4)_2$. Biologický poločas rozpadu v kostech je 10-20 let (Pavlíková et al. 2006). V krvi se váže na erytrocyty. Olovo se váže na –SH skupinu enzymů, čímž chemicky ovlivňuje vitamíny, imunitu, tvorbu hemoglobinu a celý metabolismus minerálů v organismu.

Jeho dalším projevem jsou účinky na svalstvo, trávicí soustavu, ledviny a na žlázy s vnitřní sekrecí. Olovo v těle migruje, než se výhradně uloží v kostní dřeni. Při horečnatém onemocnění, pooperačních stavech, zlomeninách, graviditě nebo otravě alkoholem může dojít k nárazovému uvolnění olova a celkové intoxikaci organismu (Vejnar 2008). Akutní otrava je dnes velmi vzácná a projevuje se křečemi v žaludku, zvracením, průjmy poškozením jater a ledvin, a může vést až k smrti. Letální dávka je 1 g olova.

Chronická otrava vzniká například inhalací par olova nebo při respiraci pokožkou. Projevuje se stejnými znaky jako při akutní otravě a dalšími příznaky, jako je nechutenství, bolest hlavy, poškození srdeční činnosti, zvýšení krevního tlaku i cholesterolu. Zvláště náchylné na otravu jsou děti, u kterých může dojít k ohrožení celé centrální nervové soustavy. Charakteristickou vlastností pro chronickou otravu je vytvoření modrošedého až černého lemování dásní (Pavlíková et al. 2006; Vejnar 2008). Těžká otrava může způsobit obrnu periferních nervů, chudokrevnost, poruchu mozku, bolest končetin až šednutí kůže. Tento kumulativní jed může působit na gravidní ženu teratogenním způsobem a embryotoxicky, což Vejnar (2008) dementuje jako nedostatečně prokázané a tudíž nepodložené tvrzení.

Olověná běloba $2\text{PbCO}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ se rozpouští v žaludečních šťávách, reaguje s HCl, a tudíž představuje nebezpečnou intoxikaci organismu (Paleček et al. 1996).



Účinky organických sloučenin se liší od anorganických a chovají se podobně jako organické sloučeniny cínu. Především vystupují do popředí neurotoxické účinky, ostatní účinky jsou minimální. Organické olovo tak proniká do těla organismu dýchacími cestami i pokožkou.

Tetraethylolovo ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$) je toxikologicky nejznámější organická sloučenina olova již od počátku svého používání, tedy od roku 1924. Otrava se projevuje halucinacemi, psychotickými stavy, nevolnostmi, svěděním kůže a velmi často může vést k úmrtí. Je to kumulativní jed a při opakované expozici vede ke zhoršení psychiky, k trávicím obtížím, salivaci a blednutí. Diethylolovo chlorid není tak jedovaté jako tetraethylolovo, stejně jedovaté jako tetraethylolovo je triethylolovo chlorid, které může být i toxičtější (Marhold 1986).

Fytotoxicita olova se projevuje ukládáním do kořenů, kde se váže na buněčných stěnách, jelikož meristematické pletivo kořenové čepičky vytváří bariéru pro mobilitu olova. Fytotoxicita se projevuje až při extrémně velkých koncentracích a to tak, že bobtnají orgány buňky, deformují se thylakoidy a redukuje se mitotické dělení v cytoplazmě. Krystalky olova ucpávají buněčnou stěnu a stěnu vakuoly. V chloroplastech se bioakumuluje energie zachyceného fotonu pro přeměnu tetraethylolova na toxičtější verzi triethylolova, přitom dochází k inhibici fosforylace a tedy k redukci kořenového systému. Zejména u lesních dřevin se snižuje reprodukce (Pavlíková et al. 2006).

Zootoxické vlivy olova jsou uváděny u embryonálního vývoje zvířat, kdy může docházet u perinatálního a fetálního období embrya k omezení růstového vývoje, a to dokonce takovým způsobem, že už na intrateurinní úrovni dochází ke sníženému transportu živin do plodu přes placentu. V pozdních stádiích gravidity se zvyšuje absorpce olova, které se akumuluje v kostech. Mobilita olova z kostí může mít toxický vliv na vývoj organismu v děloze a dále během kojení. Významná je i zjištěná korelace olova v krvi matek i jejich plodů. U živočichů bylo zjištěno, že olovo ovlivňuje mechanické vlastnosti erytrocytů a ty se stávají méně odolnými a křehčími.

Intoxikace olovem vede ke snížení koncentrace hemoglobinu a zároveň k poklesu erytrocytů v krvi. Olovo dokáže blokovat přenos vápenatého kationtu do centrální nervové soustavy a nahrazovat ho, jelikož má stejné fyzikálně-chemické vlastnosti jako vápník. Při otravě tetraethylolovem bylo prokázáno krvácení v kostní dřeni (Cibulka et al. 1991). U zvířat byly v souvislosti s olovem zjištěny a popsány benigní

a maligní tumory. U člověka by musela být toxická dávka olova velmi vysoká, jelikož se snadno vylučuje močovou soustavou (Reif et al. 1992).

2.2. Výroba a využití olova

2.2.1 Historie a využití olova

Olovo je měkký kov tavící se už při teplotě 327 °C, a proto je jeho využití zjištěné již od starověku. Stáří vrstev olova na archeologickém nalezišti osídlení v dnešním Turecku se odhaduje na 6500 let. Poměrně hojné nálezy olověných kuliček jsou známy z doby bronzové, 3000 – 2000 let př. n. l., což značí volnost a dostupnost tohoto kovu. Ve starověkém Egyptě byly používány slitiny mědi a olova. Olovo se dalo snadno tavit, mísit i se zlatem a tohoto poznatku se nechalo využít, pro výnosné a snadné praktiky při nahrazování zlata, pro padělatele. Kromě řemeslníků používali olovo i různí alchymisté, kteří nakonec poznali i jeho toxicitu.

Pokročilejší technologie za dob Římské říše dovolily olovo zpracovávat ve větším měřítku a získávat jeho nové sloučeniny. Toxicita olova byla popsána, ale přesto byla obecně zanedbávána. Kyselé víno se skladovalo v olověných nádobách, kde rozpouštělo jeho stěny, což přidávalo vínu karcinogenní účinky. Octan olovnatý $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Pb}$ byl oblíbený pro použití při zastavování kvasných procesů, ale především pro sladkou příchut', kterou vínu dodával, ale jeho přimíchávání do vína otravu olovem jen urychlovalo. Postiženy otravou byly prakticky všechny vrstvy obyvatel, protože kdo nepil víno, stejně používal vodu z olověného potrubí. V trubních rozvodech se po oxidaci tvořily sloučeniny uhličitánů a hydroxidů s Pb^{2+} . V olověných nádobách se také skladovaly potraviny a do olova se litím fixovaly různé předměty.

Olovo se ve svých rudách vyskytuje především se stříbrem, a proto byly tyto rudy jako suroviny těženy kvůli obsahu stříbra. Ve středověku sice nejrůznější technologie využívání olova upadly, ale olovo se využívalo jinak - pro zalévání okenních tabulí a hlavně jako munice do nejrůznějších palných zbraní. Při objevu knihtisku se začaly využívat slitiny olova s antimonem jako přesné odlitky matric. Toxické následky byly známy i středověkým hutníkům, kteří začali také aplikovat první prostředky osobní ochrany. Postupem času byl tento prvek nahrazován jinými chemickými prvky s výhodnějšími technologickými vlastnostmi, a to například železem, mědí, zinkem i jejich slitinami.

Olovo se dostalo do popředí zájmu po dlouhé době až v 19. století s rozvojem průmyslové výroby. Nejprve v chemickém průmyslu, kde olovo vyráběli jako tehdy jediný známý kov odolný vůči účinkům kyseliny sírové. Po objevu radioaktivity bylo zjištěno, že olovo a PbSO_4 slouží ke stínění před ionizujícím zářením α , β , γ .

Ve 20. století s rozmachem automobilizmu se stalo problémem získat kvalitní benzin, který neničí motor. Bylo zapotřebí upravit spalování motoru tak, aby bylo rovnoměrné. Při pokusech získat nejlepší vlastnosti benzínu dosáhla nejlepších výsledků v roce 1921 firma General Motors použitím aditiva tetraethylolova. Olovnatý benzin začal být propagován v celém světovém automobilizmu. Jenže olovo shoří na oxidy, které se usazují v motoru, a tak se do benzínu začal přidávat navíc methylenbromid (nebo dibrommethan) CH_2Br_2 . Při reakci s olovem vzniká reaktivní bromid olovnatý PbBr_2 , který sice v motoru ideálně shoří, ale také se spolu s výfukovými plyny dostává do atmosféry. Ve vzduchu sloučeniny olova vytváří aerosol, prostřednictvím kterého přechází depozice olova do půdy, vody a dokáže se přesouvat na velké vzdálenosti.

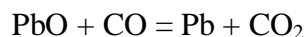
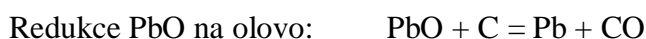
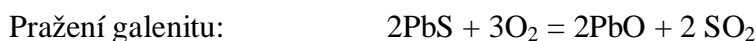
Zhruba od roku 1997 dochází k poklesu atmosférické depozice olova v důsledku zavádění bezolovnatého benzínu (Navrátil et Rohovec 2006). V 70. letech připadalo na celkovou produkci olova 20% tetraethylolova a na produkci olovených sloučenin více než 99,7 % této antidetonační přísady. Aditivum tetraethylolovo zabraňovalo použití katalytických konvertorů sloužících pro eliminaci nespálených uhlovodíků, CO a NO_x a to bylo další příčinou pro používání dalších antidetonačních přísad (Greenwood et Earnshaw 1984; Vach 2010). S nárůstem automobilového průmyslu roste v 70. letech spotřeba olova na výrobu olovených akumulátorů (Bencko et al. 1984). Od 1. 1. 2001 platí v ČR zákaz používání olovnatého benzínu, což byl krok přiblížení se normám EU (Kaličinská 2006).

2.2.2 Výroba a těžba olova

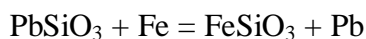
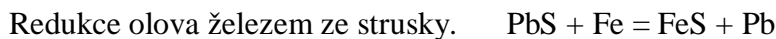
Olovené rudy musí projít úpravami, aby se dál mohly zpracovávat. Volba úpravy rud závisí na typu rudy a na zrnitosti (Mayer et al. 1972). Vytěžená hlušina obsahuje příměsi jako je sulfid stříbrný AgS, dále sulfidy arsenu, železa, mědi, zinku a velký obsah křemičitanů. Galenitové rudy mají obsah olova zhruba 1 - 4 % a také obsahují další rudu obohacenou sulfidem zinečnatým ZnS. Úprava galenitových rud je v podstatě selekce ZnS a PbS (Weigner et al. 1960). Hrubě prorostlé rudy stačí oddělit levnějším gravitačním postupem. Dnešní rudy jsou už převážně hodně prorostlé a tak musí nastoupit výrazně dražší postup flotace a někdy se musí kvůli prorostlosti mlít ruda i pod hranici velikosti zrn 0,2 mm. V případě magnetické rudy může dojít i na postup mokrá magnetický. Často se využívá kombinace zmíněných postupů, což může představovat ekonomickou výhodu.

V roce 1936 vytiskl spolek AIME v USA první souborná zpráva o výrobě a úpravách rud Pb - Zn. Základní operace úpravnictví rud jsou, až na zvětšování výrobních linek, dodnes v podstatě stejné. Při další modernizaci se začaly používat tyčové mlýny o víceúrovňových okruzích na mletí rudy. Od 70. let se začínají hojně používat autogenní mlýny a v Jižní Africe byly pro objemnější množství rudy s úspěchem vyzkoušeny vibrační mlýny.

V dnešní době je standardní součástí konvenčního vícestupňového mletí hydrocyklona, mající vyšší účinnost než předtím používané konvenční mlýny. Tento postup navíc vyniká nízkými náklady. Flotační aparáty jsou podstatně větší a rychlejší. Používají se dva rozdílné postupy, v první jednotce dochází k promísení drtě se vzduchem, který je vháněn tryskou. Druhá flotační kolona pracuje na principu protiproudového pohybu drtě a vzduchových bublin. K optimalizaci funkce flotační jednotky i hydrocyklony se používají matematické modely, které simulují průtok drtě a přítok chemických činidel. Dnes se využívají i odpadní kaly z úpraven rud a celý výrobní proces se automatizuje (Mayer et al. 1972). Získaný olověný koncentrát se oxidačně praží a redukčně taví v šachtové peci. Dle čistoty koncentráту se používá jednostupňové, či dvoustupňové pražení (Mayer et al. 1972; Hranoš 1994).



PbS se aglomeruje a přeměňuje pražením na PbO, přičemž dochází k odstranění síry. PbO se dále za pomoci CO redukuje na surové olovo, obsahující 90 % až 96 % olova. Do vsázky na redukcii se přidává tavidlo jako křemen, dále pak koks, staré železo a vápenec.



Železo pomáhá redukovat surové olovo ze vzniklé strusky, aby nedocházelo ke zbytečným ztrátám olova v šachtových pecích. Zredukované olovo se z pece v určitých časových intervalech vypouští (Weigner et al. 1960; Hranoš 1994).

K rafinaci surového olova se může užívat několik postupů a vždy záleží na příměsích. Postup odstranění mědi se provádí mícháním roztaveného olova s elementární sírou, kdy při ochlazení dochází k vyloučení Cu_2S na povrchu, který se odstraní stěrem.

Postup odstranění antimonu, arsenu a cínu spočívá v jejich oxidaci na soli arseničnany, antimoničnany a cíničitany. Tento postup probíhá nejprve v plamenných pecích, a pak v Harrisových přístrojích. V plamenných pecích dojde k roztavení olova až na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ za přívodu vzduchu. Páry vynesou na povrch těžko tavitelné sloučeniny olova s antimonem, cínem i arsenem a ty se z povrchu odstraní stěrem. Tyto sloučeniny se dále používají jako slitiny tvrdého olova zvané pájky. Při průchodu roztaveného olova míchacím válcem u Harrisova přístroje tavenina reaguje s přidanou směsí NaOH, NaCl, NaNO_3 a tím se odstraní, vyloučí Na_2AsO_4 , Na_2SbO_4 , Na_2SnO_3 .

Postupem dle Parkese se z tekutého olova extrahuje za pomoci zinku stříbro. Stříbro je důležitou příměsí olova a jako vedlejší produkt je výhodné brát na něj zřetel při celkové finanční rozvaze výroby. Stříbro se v zinku dobře rozpouští a má teplotu tání 419 °C a tedy vyšší než olovo. Do roztaveného rafinovaného olova se při 460 °C přidá pár procent zinku, a pak je teplota snížena o 110 °C. Při ochlazení začínají vyplouvat krystalky zinku na povrch, kde se setřou. Prakticky všechno olovo vyplave a ve spodním olovu zůstane malý obsah stříbra s přibližně 0,6 % zinkem. Harrisovým přístrojem se odstraní zbytek zinku. Také lze použít metodu Bettertona a zinek odstranit chlorem na chlorid zinečnatý $ZnCl_2$. Ze vzniklé ternární slitiny Pb-Zn-Ag se oddestiluje za nepřístupu vzduchu při teplotě nad 1000 °C zinek, který se dál používá při Parkesově postupu. Zbylá slitina Pb-Zn se při 1000 °C oxiduje, vzniká PbO a pevné stříbro (Weigner et al. 1960; Tölgyessy et al. 1989; Hranoš 1994).

2.2.3. Využití olova v současnosti

Význam samotného olova pro konstrukce materiálů na chemická zařízení klesá kvůli jeho vlastnostem, jako je nízká teplota tání a vysoká měrná hmotnost. Další nevýhodnou vlastností olova je velká měkkost, a proto se pevnost i tvrdost musí zvyšovat legováním. Pro ochranu nádob vůči korozi se využívá měkké olovo s čistotou 99,95 % (ČSN 42 3701) a to jako plechová výstelka, či homogenní poolování. Pro pájkové kovy, pláště kabelů a agresivní prostředí kyseliny sírové se volí měkké olovo s čistotou 99,9 % (ČSN 42 3702). Pro méně agresivní prostředí pro poolování v ohni stačí olovo s čistotou 99,5 % (ČSN 42 3707). Odolnost olova vůči oxidu siřičitému a chloru je dána vytvářením ochranné vrstvičky $PbSO_4$ na povrchu. Vhodným legováním a volbou chemických přísad prvků lze vytvořit slitiny o dobré kompozici a o dobrých antikorozivních vlastnostech (Weigner et al. 1960; Drastík et al. 1980).

Velké množství olova se využívá jako inertní materiál v lité, válcované a vytlačované podobě, přesto se dnes největší část spotřebovává ve slitinách. Slitiny olova s antimonem jsou slitiny tvrdého olova s čistotou 99,95 % (ČSN 42 3723 až ČSN 42 3731), kde antimon v určitém specifickém prostředí vylepší olovo proti korozi. Má využití při výrobě akumulátorů, ventilů, trubek, čerpadel a plechů pro chemický průmysl. Při použití součástí z olova je zapotřebí zvážit odolnost olova proti otěru, přičemž v nevhodném prostředí může dojít k rychlé spotřebě materiálu (Weigner et al. 1960; Drastík et al. 1980; Greenwood et Earnshaw 1984).

Slitiny olova s cínem vytváří měkké pájkové a ložiskové kovy. Jako pájky se používají i slitiny olova se stříbrem. Slitiny olova s cínem a arsenem mají využití také jako ložiskové kovy a dále jako polygrafické slitiny pro obor tiskařství (Němec et Provazník 2008). V dnešní době má olovo zatím největší využití při výrobě akumulátorů, kde je obsah olova 91 %, antimonu 9 % v nosné mřížce s oxidačním činidlem PbO_2 a s redukčním činidlem houbovitém olovem. Více než 80 % olova se zpět sbírá a recykluje (Weigner et al. 1960; Greenwood et Earnshaw 1984).

Asociace evropských výrobců autobaterií EUROBAT vydala podrobný přehled o metodách recyklací olověných akumulátorů. První metodou dojde k mechanickému rozdužení akumulátorového odpadu, kdy se odpad drtí, třídí, promývá a taví. Druhá metoda je přímé metalurgické zpracování, tam se odpad třídí, drtí, luhuje NaOH a redukčně přetavuje v šachtové peci. Třetí metodou je zpracování akumulátorových zbytků, přičemž v Čechách je to metoda neznámá.

Druhotná surovina v podobě olova získaná sekundárním přetavením splňuje zásady důležité pro ekonomického hledisko a zároveň zásady ochrany životního prostředí naší biosféry. Recyklované olovo má čistotu srovnatelnou s olovem, které se získává zpracováním primární suroviny. Aplikované technologie pro sekundární zpracování olověného odpadu se vybírají dle vstupního materiálu. Strusky ze sekundárního přetavení obsahují nízké koncentrace vyluhovaných kovů a jsou tak využívány pro stavebnictví. Pro zpracování sekundárního suroviny olova se používá mnoho technologií a používá se řadu druhů pecí jako šachtová, ISP, elektrická, rotační, Kaldo/TBRC konvertor a všechny tyto pece se značí BAT (Křištofová 2003).

Recyklace olova u nás provádí náš monopolní výrobce Kovohutě Příbram a.s. již od roku 1973. Důvodem byla naše nedostatečná surovinová základna a drahý dovoz suroviny, takže technologie šetrná k životnímu prostředí je pro nás dostatečně známa (Matějka 1986). Slitiny Pb-Sb jako tvrdá olova jsou dnes při výrobě akumulátorů nahrazována slitinami Pb-Ca, či Pb-Sn-Ca, jež zvyšují odolnost a životnost akumulátorů. Systém Pb - Sb je také základem olověných kompozic, odolných otěru. Systém Pb-Sn je základem měkkých pájek (Vojtěch 2006).

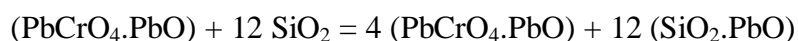
V dnešní době u využití olova došlo ke značnému omezení, právě kvůli zkoumané toxicitě. Od 1. 7. 2007 se nesmí používat pájení měkkými olovnatými pájkami dle norem ECO a WEEE. V USA již od roku 1993 zavedly používání bezolovnatých pájek a v Japonsku se už olovo de facto používá minimálně (Szendiuch 2008). Česká republika přejímá zákony EU, tudíž od 31. 12. 2010 končí i používání olověných broků k lovu vodního ptactva (Komenda 2006).

V současné době se musí řešit dle nařízení EU i problém s olověným potrubím, od roku 2013 je stanoven maximální limit olova v pitné vodě $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. V EU se zrodila myšlenka asanace a rekonstrukce vodovodních přípojek metodou NEOFIT. U nás tuto metodu zavedli v roce 2005 zástupci francouzské společnosti WAVIN. Do potrubí se zavede PET trubka oddělující vodu od materiálu potrubí, tak se vytvoří překážka pro částice olova vnikající do pitné vody a zároveň se vyřeší ztráty pitné vody ve vodovodním řádu. Technologie byla vyvinuta v Holandsku (Šnajdr 2006).

V rámci celé EU se začíná omezovat prodej a výroba olověných vyvažovacích tělísek. Od 1. července 2005 se nesmí prodávat v pneuservisech olověná tělíska automobilům do 3,5 tuny. Olověná závažíčka jsou sice potažena ochrannou vrstvou, ale ta může být mechanicky porušena. Omezení by rovněž mělo zajistit, aby se tato tělíska nedostávala do spaloven a na skládky. (Mach 2005)

Výroba olovnatého křišťálového skla sebou nese produkci olovnatých odprašků při tavbě sklářských kamenů. Toxické částice olova jsou zachytávány na prachových odlučovačích. V současné době existuje více možností recyklace olovnatých odprašků. V České republice se od 90. let tímto problémem zabýval Ústav nerostných surovin v Kutné Hoře. Z olovnatých odprašků se vysokointenzivní magnetickou separací oddělují kontaminující sloučeniny $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ s ostatními magnetickými kovy od nekovových odpadních zbytků (Reif et al. 1992).

Prakticky nejúčinnějším a nejkvalitnějším antikoročním pigmentem je i v současné době minium Pb_3O_4 . Jeho nevýhodou je měrná hmotnost a malá odolnost vůči exhalátům CO_2 , H_2S . Minium se chemicky vyrábí v miniové peci. Klasická miniová pec je velká litinová mísa vytápěná na teplotu 400 - 500°C zezdola, kde je vrstva PbO , či PbO_2 převracena radlicovým míchadlem a kam je přiváděno regulované množství vzduchu. Přímá výroba minia je energeticky i investičně náročná a spočívá v oxidaci par olova kyslíkem, kdy vzniká kvalitní minium. Využití má minium i jako příměs ve sklářském průmyslu a určité množství se používá při výrobě keramických glazur i smaltů. V dnešní době jsou toxické a hygienickým normám nevyhovující pigmenty nahrazovány novými a ekologicky takzvaně přijatelnějšími, například na bázi fosforečnanů. V České republice se většina minia dováží. Oxid-chroman-křemičitan olovnatý je vůbec první používaný antikorozní pigment jádrového typu. Vychází se z předpokladu, že účinná je jen povrchová vrstva a zbytek je nereakční složka. Vnitřní část, tedy jádro, je nahrazeno levnější inertní částicí - jádrem, v tomto případě SiO_2 , čímž se v podstatě odbourají i části karcinogenní složky u pigmentu.



Nejstarší uměle připravený bílý pigment je olovnatá běloba uhličitanu a hydroxidu olovnatého $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, avšak nevýhodou je vysoká toxicita, proto se na užití této běloby vztahují různá omezení. Je odolná povětrnostních podmínkách, ale má bazickou povahu, což ještě omezuje její použití na olejové nátěry. Novějším typem olovnaté běloby je běloba síranová síranu a oxidu olovnatého $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ ¹. Síranová běloba je odolnější vůči vyšším teplotám a exhalacím. Ani jeden typ běloby se v ČR nevyrábí. Práškové olovo s velikostí částic okolo 1 μm se někdy používá jako anodický a katodický inhibitor koroze, kde 1 % příměs olova poskytuje mírnou ochranu pro železo. Reaguje s reaktivními pojivy a váže kyslík s oxidem siřičitým, které mohou pojivem procházet. Využití má tam, kde agresivita vnějšího prostředí přesahuje odolnost nátěrů s práškovým zinkem. (Trojan et al. 1992).

¹ Vzorec je přibližný, jelikož poměr mezi síranem olovnatým a oxidem olovnatým je variabilní.

2.3. Výskyt olova v životním prostředí

2.3.1 Výskyt olova v horninách, nerostech a v půdě

Olovo jako ryzí kov se v přírodě prakticky nevyskytuje. Nejrozšířenější využití má jako olověná ruda galenit PbS , méně pak cerusit $PbCO_3$, anglesit $PbSO_4$ a hydrocerusit $Pb_3(CO)_2(OH)_2$ (Weigner 1960; Pitter 2009).

Olovo je chalkofilní a litofilní prvek zemské kůry, tudíž má velkou afinitu ke kyslíku a k síře. Je obsaženo ve více než 200 známých minerálech, jež se dělí na primární vyvřelé a sekundární metamorfované. Nejvyšší obsahy neogenního olova se nacházejí ve svrchních vrstvách půd. Při interakci olova s půdou, dochází k jeho akumulaci na povrchu půdy. Transport olova do větších hloubek se příliš neuskutečňuje, pakliže není překročena pufrční vlastnost půdy. Půda má omezenou kapacitu při retenci těžkých kovů, tudíž i olova. V pevné fázi půdy se nejvíce vyskytuje uhličitan olovnatý ($PbCO_3$) a síran olovnatý ($PbSO_4$). Olovo má vysokou afinitu ke tvorbě stabilních nerozpustných komplexotvorných sloučenin s huminovou organickou hmotou. Při takovéto reakci dochází k fixaci a imobilizaci olova.

Christiensen a Nielsen (1987) prokázali v laboratořích, že rozpustnost olova v terestrických systémech klesá při zvyšování obsahu fosforečnanového aniontu PO_3^{4-} . Srážecí reakce v půdě pak trvá tak dlouho, dokud se neustanoví chemická rovnováha, ale v porovnání s půdotvornými procesy to je krátký časový úsek.

Olovo ovlivňuje mikrobiální aktivitu v půdě, přičemž závisí na zrnitostní struktuře olova a jeho koncentraci. V lehkých písčitéch půdách je více mikrobiální aktivita inhibována, než v kompaktnějších jílovitých půdách. Vysoký obsah olova může snížit celkové množství a spektrum půdní mikroflory (Cibulka et al. 1991; Sucharová et Suchar 1995).

Olovo vázající se na organickou hmotu se také vyskytuje v kaustobiolitech a to buď ve formě galenitu, ve vazbě Pb-Se, či jako clausthalit. V kaustobiolitech může být přítomné jako příměs i u minerálů s bariem, kde může barium postupně vytěšňovat a nahrazovat.

Rozdílné oblasti na zemském povrchu vykazují různý výskyt olova v organické hmotě. Největší výskyt olova byl zjištěn u evropského uhlí a to 4x větší než na jiném kontinentu, kdy maximální hodnoty jeho obsahu jsou udány v ppm (Swaine 1990). Speciálně kambizemě složené z magmatické a metamorfované horniny kyselé povahy jsou ovlivněny existencí metalogenních zón se zvýšenými hodnotami olova.

Mobilitu olova v půdě ovlivňuje pH a zvyšuje se s kyselostí. Adsorpce olova v jílech je zvýšena příměsí organické hmoty. Pro malé koncentrace olova tuto adsorpci vyjádříme Freundlichovou rovnicí a je téměř 100 %. Pro rostoucí koncentrace olova

vyjádříme adsorpci Langmuirovou rovnicí, přičemž dochází k jeho výraznému poklesu i pod 50 % (Vácha et al. 2002; Borovec et Skoček 1995).

Obsah olova v zemské kůře je zhruba 15 g/t, což koreluje s jeho poměrným zastoupením v kosmickém prostoru. Přestože olovo je stopový prvek zemské kůry, tak není disperzním prvkem, což ho vždy činilo dostupným pro antropogenní činnost. Za zvýšené vlhkosti v půdě, či v sedimentech toků olovo podléhá biologické metylaci, kdy za působení určité části bioty vznikají těkavé organometalické sloučeniny. Nejčastěji vzniká tetramethylolovo ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$). Je to vysoce toxická sloučenina a je velmi mobilní (Neiser et al. 1993; Skřivan et Vach 1994; Vácha et al. 2002).

Olovo se v horninách dokáže sorbovat na minerály a tam nahradit prvek stejného iontového průměru. Zdroj přírodního výskytu olova je zvětrávání minerálů olova v základní mateřské hornině. Takový neogenní zdroj produkuje 4000-6000 tun olova ročně. Hořením se snižuje obsah olova v horninách i sedimentech, přičemž se dostává do vnějšího prostředí. Izotopy olova se také uvolňují při poločasu rozpadu nestabilních prvků jako je uran, thorium a radium v půdě. V průměru se olovo nejvíce vyskytuje v půdních typech, jako jsou černozemě, kambizemě a luvizemě. Přestože je olovo řazeno mezi nejméně mobilní kovy, tak se snadno adsorbuje na jílovité minerály, organickou hmotu, na oxidy železa, na mangan a je rychle vysráženo z fosfátů, karbonátů, sulfidů. Zvětráváním hornin se zvyšuje uvolňování olova u pobřežních vod, kde je nízká salinita. V moderních sedimentech převládá neogenní olovo, ale emise v atmosféře patří dominantnímu vlivu antropogenního olova (Sucharová et Suchar 1995; Hinrichs et al. 2002).

2.3.2 Výskyt olova ve vodách

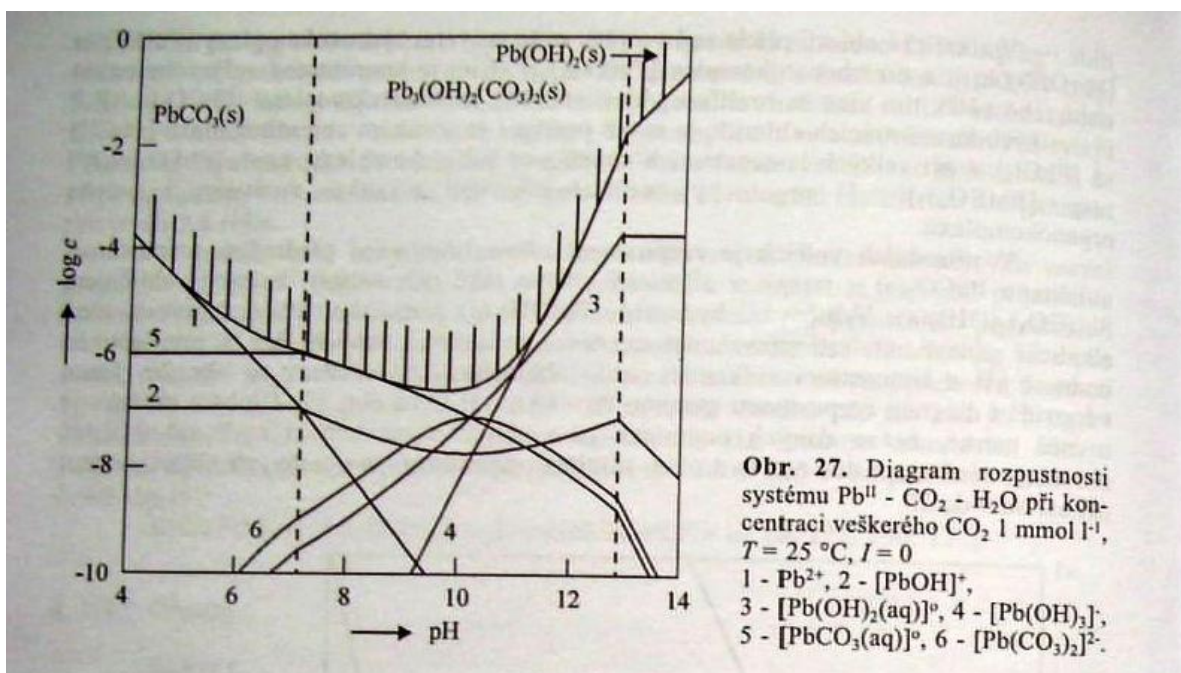
V přírodních vodách převažuje z rozpuštěných forem kationt Pb^{2+} v závislosti na pH. Olovnatý kationt se vyskytuje v kyselém prostředí a uhličitánový komplex aquauhličitán olovnatý ($[\text{PbCO}_3(\text{aq})]$) se vyskytuje ve slabě zásaditém až neutrálním prostředí. V bazickém prostředí připadá v úvahu výskyt hydroxykomplexů kationtu hydroxoolovnatého ($[\text{PbOH}]^+$), aquahydroxidu olovnatého ($[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})]$) a dikarbonátokomplexu aniontu bisuhličitán olovnatého ($[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$). V ultrabazickém prostředí připadá v úvahu výskyt trihydroxoolovnatanu a tetrahydroxoolovnatanu.

Chemická stabilita uhličitánových komplexů roste s koncentrací rozpuštěné oxidu uhličitého ve vodě. S rostoucí koncentrací, tedy i přítomností sedimentů chloridů vznikají chlorkomplexy kationtu chlorolovnatého ($[\text{PbCl}]^+$) až po aniont chlorolovnatý ($[\text{PbCl}]^-$) a s rostoucí přítomností sedimentů se sírany vznikají sulfátokomplexy, kupříkladu aquasíran olovnatý ($[\text{Pb}(\text{SO})_4(\text{aq})]$), či aniont bis-síranu olovnatý.

Rozpuštěné organické látky jsou předpokladem ke vzniku organokomplexů. Organické látky jsou tvořeny individuálními organickými látkami a téměř z 90 % specifickými humusovými látkami. Humusové látky se dělí na dominantní fulvokyseliny a ostatní huminové kyseliny. Pokud převažuje koncentrace fulvokyselin nad koncentrací olova jako mikroelementu prostředí, snižuje se výrazně podíl nekomplexotvorných iontů olova a roste množství fulvokomplexů.

Dříve se olovo do vody dostávalo hlavně splachy z komunikací, či vegetací z nejbližšího okolí, dnes je to spíše v menší míře, ale hlavně pak ze závodů na zpracování olova a jeho slitin, ale také z olověného potrubí. Rozpuštění olova v přírodních vodách je ovlivněno hodnotou pH a změnou koncentrace. V kyselých vodách se olovo rozpouští z uhličitanu olovnatého, v bazických vodách z bis-hydroxid-bis-uhličitanu olovnatého a až v silně bazických vodách z hydroxidu olovnatého. Z diagramu rozpustnosti systému je zřejmé, že za stejných podmínek je nejvíce rozpustná sloučenina hydroxid olovnatý (obr. č. 1). Ve vodách s větší koncentrací fosforečnanů se vylučuje hydroxy-pyromorfit (Strnad 1989; Pitter 2009).

Obr. č.1: Diagram rozpustnosti pro systém Pb^{II} - CO_2 - H_2O (Pitter 2009)



Výsledky měření v podzemních vodách zaznamenávají zvýšený výskyt olova ovlivněný významně zemětřesením a jinými tektonickými poruchami. Při styku sopečného materiálu se významně zvyšuje obsah olova ve vodách a takové olovo je klasifikováno jako olovo přírodního původu. Zásadní podíl těžkých kovů, tedy i olova přicházejícího do životního prostředí z rozličných zdrojů přechází do ekosystému povrchových vod, kde je ukládáno do planktonu a bentosu. Z toho se velké množství ukládá v sedimentech vodních toků a nádrží. Přirozený výskyt olova v podzemních vodách je zhruba $20 \text{ } \mu\text{g/l}$. Větší přirozené koncentrace přichází

v úvahu v místě výskytu olovených rud. V mořské vodě se Pb vyskytuje v koncentracích 0,03 $\mu\text{g/l}$ - 3 $\mu\text{g/l}$. Olovo má vysoký bioakumulační koeficient, a proto se nehromadí jen v sedimentech, kalcích a plaveninách, ale také v biomase mikroorganismů, flory a fauny (Drbal et al. 1995; Mendoza et al. 2005; Pitter 2009).

2.3.3 Výskyt olova v ovzduší

Olovo se v ovzduší vyskytuje ve formě jemného aerosolu různorodé velikosti, kde střední aerodynamický průměr je menší než 1 μm . Do atmosféry se olovo dostává společně s aerosolem mořské vody, pak se může dostat i do skládkových vod. Dříve uváděné vehikulární depozice olova uváděli i jeho nižší střední velikost MMD v rozmezí 0,25 až 0,4 μm . Takovéto částice charakterizuje difúzní transport v atmosféře, částice se chovají jako plynné látky u nichž se uplatňuje Brownův pohyb a při styku s pevným povrchem se vážou vlivem elektrostatických sil.² Většina depozic olova (zhruba 95 %) pochází z antropogenních emisí, přírodní zdroje pak představují především procesy zvětvávání, sopečná činnost, lesní požáry a mořské aerosoly. Aerosol olova obsahuje Pb(OH) a halogenový prvek (Cibulka et al. 1991; Skřivan et Vach 1995; ČHMÚ 2007; Vejnar 2008; ČHMÚ 2009).

Depozice oloveného aerosolu jsou důkladně promixovány ve vyšších vrstvách atmosféry, kam se dostanou z většího množství od sebe vzdálených ploch. Vyšší hodnoty depozice chloridu olovnatého se soustřeďují kolem vulkánů (z 99 % se jedná o mokrou depozici) a ve větších vzdálenostech od vulkánů začínají koncentrace PbCl_2 prudce klesat. Doba zdržení olova v atmosféře se určuje dle chování jeho izotopu ^{210}Pb . Nejúčinnějším odstraňováním olova z atmosféry je jeho vymývání srážkami a tak lze z průměrné doby setrvání vody v ovzduší stanovit minimální průměrnou dobu zdržení olova ve vzduchu, což činí 9 dní. To je dostatečná doba na to, aby se mohlo olovo přemísťovat na velké vzdálenosti po kontinentech. Studium izotopů bylo zjištěno, že zastoupení depozic olova na Barbadosu, v Karibské oblasti a v severní Africe pochází z Evropy. Z Evropy proudí severozápadní převládající větry nad severní Afriku, kde je stáčí pasáty západním směrem, rovnoběžně s rovníkem je poháně až na vzdálenost 8000 km (Skřivan et Vach 1994; Pfeffer et al. 2006).

² Hodnoty MMD jsou hodnoty střední velikosti, kdy 50 % částic aerosolu je menší a 50 % větší než uvedený střední průměr.

2.4. Antropogenní vlivy na výskyt olova v životním prostředí

Jedním z hlavních zdrojů olova v půdě je těžební průmysl, který zahrnuje emise z hutí zpracovávajících olověnou rudu. Extrémně vysoké koncentrace olova byly nalezeny v okolí kovohutí (až 9000 mg/kg). Kontaminace půdy olovem vzniká dále v důsledku aplikace čistírenských kalů do půdy. Ke zvýšení obsahu olova může dojít při aplikaci průmyslových kompostů, hnojiv a uhličitanu vápenatého. Fosfáty i superfosfáty mohou obsahovat olovo v mobilní formě. Také v okolí dálnic byly nalezeny zvýšené hodnoty olova, ale jen do vzdálenosti 30 m. Dalším antropogenním zdrojem olova v půdě jsou olověné příměsi ke gravitační depozici srážek, které jako významný zdroj obohacují celý ekosystém olovem jako těžkým kovem. Hnojiva, odpad, komposty a závlaha tvoří přímé úmyslné antropogenní aplikace olova v životním prostředí. Energetický, metalurgický, hutní, chemický a dopravní průmysl tvoří neúmyslné nepřímé antropogenní aplikace v životním prostředí (Leontovyč 1989; Cibulka et al. 1991).

Antropogenní olovo vzniká lidskou činností, jako jsou vysokoteplotní procesy charakterizované především spalováním fosilních paliv, výrobou železa a ocele, či metalurgií neželezných kovů.

V roce 2008 došlo k přelomu v měření koncentrací Pb v ovzduší na území ČR, kdy koncentrace olova v exponovaných oblastech klesla skoro na polovinu. Následující rok už došlo jen mírným poklesům a nárůstům u koncentrace olova (ČHMÚ 2008; ČHMÚ 2009). V dnešní době již nejsou imisní limity pro olovo na většině území Čech překračovány. Imisní limity pro olovo mohou být překročeny především v okolí Ostravy a Příbrami. Důvodem vysokých hodnot olova v těchto oblastech je probíhající těžba fosilních paliv v dolech u Ostravy, či probíhající průmyslové zpracování olova v Kovohutích Příbram, a.s.

Olověný aerosol s částicemi menšími u MMD než 2,5 μm je antropogenního původu. Koncentrace olova na aerosolových částicích jsou značně proměnlivé a závisí na emisních zdrojích, meteorologických podmínkách a na umístění lokality. Maximální koncentrace olova z antropogenní činnosti byly naměřeny v zimě a na jaře, kdy byla dále zjištěna významná korelace mezi teplotou a koncentrací olověné frakce. Emise olova se snižují, nebo zvětšují nejen v závislosti na ročním období, ale díky meteorologickým jevům a lokálním teplotám může dojít k extrémním výkyvům u atmosférické depozice. V létě dochází k většímu rozptylu depozice na velké vzdálenosti a tudíž k naředění atmosférického spadu. V zimě je větší depozice olova

a v minulosti do 90. let navíc docházelo ke společné distribuci olova z uhlí dohromady s olovem z olovnatého benzínu, přičemž docházelo ke skokovému růstu u meteorologického zjištěného režimu. Hlavní faktory, které jednoznačně ovlivňují roční depozice a rozptyl olova, jsou teplota a vítr (Chiaradia et Cupelin 2000; Vojtěšek et al. 2009).

Při experimentálním měření v roce 1982 v Dánsku, okolí Kodaně (Moseholm et al. 1992), byla měřena depozice olova na parcelách v pěstované zelenině a to ve vzdálenosti do 100 m, pak ve vzdálenosti do 400 m od továrny. Bylo zjištěno, že hodnoty depozic olova jsou stejné jako u dálnic a to při stejných vzdálenostech. Měření byla opakována v roce 1985 a v roce 1988. Postupně docházelo ke snížení zátěže olova v životním prostředí. V roce 1988 došlo k významnému poklesu v měření hodnot, které souviselo zároveň s trendem nahrazování olova.

- Další vliv činnosti člověka byl prokázán na dně vodního prostředí, kde dochází ke kumulaci Pb v sedimentech. Olovo se rozpouští na methylderiváty a přechází do potravy vodních živočichů, přičemž se ve zvýšené míře akumuluje v rybách. V minulosti, kdy se tetraethylolovo používalo jako antidetonátor u aut, docházelo k jeho hromadné akumulaci u silničních komunikací, z čehož primárně v atmosférické vodě, pak ve vegetaci, v povrchových a podzemních vodách.

Zdrojem antropogenního olova ve vodách může být koroze oloveného potrubí, odpadní vody ze zpracování rud, z výroby akumulátorů, ze sklářství, z barviv, z metalurgie. Průměrně je v pitných vodách 3 µg/l olova, ale ve stagnující vodě oloveného potrubí až 100 µg/l. Voda skladovaná ve skleněných lahvích může být rovněž významně kontaminována olovem, jelikož sklo může obsahovat až 267 ng/kg olova. I když je obsažená koncentrace pouze v ng/l, může se po několika měsících zvýšit o stovky ng/l. U PET-lahví žádná zvýšená koncentrace nebyla prokázána (Cibulka et al. 1991; Pitter 2009).

Při testování vzorků částic z mořské vody při pobřeží Středozemního moře byla zjištěna přítomnost antropogenního olova, které je z 50 % - 100 % původem z Evropy, což ukazuje na jeho vysokou rozpustnost a mobilitu ve vodním ekosystému slané vody. Olovo v mořském systému nám tedy potvrzuje domněnku, že se celoplanetárním koloběhem vody dostává do moří jako součást pesticidů, jež snadno pronikají do trofických řetězců. Zvýšené obsahy olova byly zjištěny v obilí, z čehož vyplývá riziko při silážování rostlin.

Olovo z benzínu se usazuje jako rozpustný chlorobromid olovnatý (PbCl₂·Br). Částice jsou u tohoto antropogenního olova malé a rostou až vlivem koagulace během hydrogeologických procesů v půdě. Po usazení olova v půdě tvoří nerozpustné sloučeniny uhličitanu olovnatého, fosforečnanu olovnatého, v malé míře i síranu olovnatého. Uhličitan olovnatý se může u půd s vysokým pH uvolňovat při opětovné acidifikaci. Kationt Pb²⁺ se v půdách hned sorbuje, takže nemá možnost šířit se v půdách dál (Grousset et al. 1995; Ďuriš 2005).

V podstatě celý povrch planety je kontaminován antropogenním olovem. Z výzkumu složení antarktického ledu se podařilo určit, že v holocénu byla 5x menší koncentrace olova než v současné době (Navrátil et al. 2004). Předpokládá se, že obsah olova v troposféře 60. let byl z více než 99 % způsoben antropogenní činností. Vychází se z měření kdy mezi roky 1976-1989 poklesla spotřeba olova o více než 90 % a zároveň byla v městských částech naměřena depozice o více než 50 % menší (Navrátil et al. 2004). Z výzkumu povodí bylo zjištěno, že antropogenní olovo bylo především uloženo a vázáno na organické frakce. Původ olova a historii při výzkumu lze určit studiem poměrů izotopů olova, tedy z různých mixů izotopových poměrů. Hlavní roli při výzkumu historie hraje poločas rozpadu ^{210}Pb při nenáročném datování glaciálu, ale pro toto měření se používají i ostatní radioaktivní izotopy olova, uranu, thoria. V posledních letech dosáhly depozice olova čtvrtinové úrovně roku 1990 (Navrátil et Rohovec 2006; Komárek et al. 2008).

Hodnoty atmosférické depozice olova lze porovnat s daty z minulosti s pomocí záznamů o hodnotách koncentrací Pb v polárním ledu a z rašelinných bažin. Poměr izotopů 206/207 Pb určuje i zastoupení regionálních zdrojů v historii, přičemž vulkanické zdroje mají tento poměr nízký (Navrátil et al. 2003; Komárek et al. 2008; Kylander et al. 2009).

2.4.1 Dekontaminace olova

Olovo je nebezpečným kontaminantem životního prostředí, a proto se přistupuje k jeho dekontaminaci a to na základě chemických, fyzikálních i biologických principů. Nejefektivnější ochranou před akumulací olova v životním prostředí je především prevence. Tato prevence zahrnuje náhradu olova jako neželezného kovu jinými materiály, netoxickými pro životní prostředí a využití možností recyklace olova, či olověných slitin.

Náhrada olova ve všech oblastech činnosti člověka však zatím není možná. Přistupuje se tedy k procesům dekontaminace prostředí³. Principy dekontaminace využívají dva způsoby a to ex-situ (vytěžení materiálu) a in-situ (řešení dekontaminace na místě) (Křištofová 2003).

³ Příkladem je separace olova u střelnických valů. Nejprve se separuje kovová složka, pak se oddělí jííl s jeho odvodněním. Nejprve se využívá gravitační separace a pak síťování na vibračním třídíči dle velikosti zrn. Náboje jsou tvořeny magnetickými kovy, takže se při separaci používá permanentní magnet. Další stupněm úpravy jsou dvoukomorové sazečky, které mají propustné rošty podle získávaných zrnitostí. K sazečkám jsou připojeny protiproudové centrifugální koncentrátory, pracující na principu hybnosti vůči prostředí a jsou pro dokonalejší separaci. Kvůli ostrému dotřídění kalové frakce jsou k lince připojeny hydrocyklony s vynikající třídící schopností. Filtrát a odpadní voda z ostříku sít je možno znovu cyklicky využívat v uzavřeném okruhu. Pro odvodněný kal se budují hlubinná úložiště a to takovým způsobem, aby nedošlo k opětovné kontaminaci vod a půdy (Ekomonitor 2009).

Některé země volí při odstraňování expozice olova z pitné vody různé metody, např. Velká Británie využívá systém stabilizace vody dávkováním fosfátů. Jiné země, včetně ČR volí cestu výměny oloveného materiálu (Kožíšek 2009).

Přítomnost olova v půdě je environmentální problém, k jeho odstranění bývá využíváno různých metod. K takovým metodám patří elektrokinetická půdní remediace, kdy se elektrochemickou technikou, reakcí mezi katodou a anodou, vysráží a odstraní olovo z půdy. Mezi katodou a anodou protéká elektrický proud a v místě působnosti elektrického pole probíhají tři elektrochemické děje jako elektromigrace iontů olova, elektroosmoza a elektroforéza. Elektromigrace olova roste s jeho koncentrací a s vysokou hydraulickou permeabilitou půdy. Elektroosmoza rapidně roste s nárůstem přítomnosti vody v půdě, a proto je v jílovitých půdách významná. Tam, kde se olovo váže v půdních koloidech, roste význam elektroforézy. Na katodě se vytváří hydroxidy olova vysrážené z půdy. Transport olova ke katodě je ovlivněn pH, při nízkém pH se olovo rozpouští, v opačném případě se vysráží v podobě hydroxidů a adsorbuje na povrchu půdy. Elektroosmóza při velmi nízkém pH prakticky neprobíhá. Pokud nepoklesne tok proudu, má výsledná remediace olova vyšší než 90 % úspěšnost a působí na organické i anorganické sloučeniny olova ve své účinnosti stejným způsobem. Metoda není náročná a snadno se aplikuje (Li et al. 1997).

Další odnoží metody řešící elektrokinetickou půdní remediaci je metoda CEHIXM, kde se váže hydraulický gradient na gradient elektrický a napomáhá iontové výměně. V tomto případě se používá kompaktní bariery z kaolinitu, která obě elektrody odděluje a i přes pokles pH půdy je čerpána tekutina z anody. Celý proces remediace je soběstačný a nepotřebuje dodatek v podobě vnější chemikálie. Bariera kaolinitu urychluje elektrolyzu. Princip CEHIXM je účinný a remediace je vyšší než 97 % (Karim et Khan 2000).

Fytoremediace je proces odstraňující polutanty a xenobiotika, ze životního prostředí za pomoci rostlin. Název se používá od roku 1991 a využití souboru fytoremediačních technik se uplatňuje i v oblastech zamořených olovem. Rostliny jsou schopny akumulovat organické i anorganické látky a také těžké kovy. Tento přirozený proces se evolučně vyvíjí miliony let. Rostliny akumulují především esenciální kovy, ale rovněž i prvky (včetně olova), u kterých není prokázána žádná biologická funkce.

Většina rostlin akumuluje nejvýše 100 mg/kg olova, ale existují i rostliny s vyšší akumulační schopností nazývané hyperakumulátory. Zvýšenou hyperakumulaci olova splňují rostliny jako zástupci taxonomického druhu penízku (*Thlaspi cerulens*, *Thlaspi rotundifolium*) a šípatka sachalinská (*Polygonum sachalinense*). Hyperakumulátory mají v řadě případů omezenou schopnost růstu, tvorby biomasy a zároveň se specializují na určitý prvek.

Výskyt olova je také v různých fyzikálně-chemických formách pro rostliny méně dostupný, ale přes nevýhody jsou fytoremediace cenově dostupné a zhodnocují

krajinný ráz ekosystému. Ideální rostlina pro fytoremediaci má rychle rostoucí kořenový systém, jenž dekontaminuje plochu a tak se poslední dobou soustřeďuje zájem o geneticky upravené rostliny se zvýšenou schopností dekontaminace zvané transgenní. Pro biodegradaci olova ve vodním prostředí se obvykle využívá například vodní hyacint (*Eichhornia crassipes*), okřehek menší (*Lemna minor*), pupečník (*Hydrocotyle umbellata*), azolla zpeřená (*Azolla pinnata*) (Cibulka et al. 1991; Kizek et al. 2007; Macek et al. 2007).

Kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) byla studována jako silné syntetické chelátotvorné činidlo, jež napomáhá rozpouštění olova a jeho přemísťování z kořenů do listů. V posledních letech panují ve vědeckých kruzích obavy z jejího použití, protože při něm dochází k nekontrolovatelnému vyluhování olova a tím ke kontaminaci podzemních vod. Vývoj směřuje k tomu, aby EDTA byla prodávána v zapouzdřené vrstvě silikátu či polymeru, aby se rozpouštěla pomalu a zabránilo se překotnému vyluhu olova do půdy (Saifullah et al. 2009).

U odstraňování olovnatých kationtů lze mimo chemických metod použít i biosorpce organickými zemědělskými zbytky, takovou reprezentativní biomasou jsou například listy moringy olejodárné (*Moringa oleifera*). Tento křenový strom produkuje obrovské množství listového odpadu a ten je po přidání kyseliny citronové účinným bioabsorbentem olova. Chemickou modifikací biosorbentu v roztoku hydroxidu sodného se zvýší biosorpce na vyšší než 98 % účinnost. Biosorbent se vyplatí regenerovat kyselinou chlorovodíkovou, protože pak ho lze použít ve více cyklech. Neoptimálnější pH je slabě kyselé, při kterém není taková konkurence vodíkových a olovnatých kationtů (Reddy et al. 2010).

Olovo ve formě trialkylsloučenin dokáže odbourávat bakterie *Bacillus subtilis*, jež využívá jako zdroj energie uhlík parafinu. Integrovaný systém tvořený sinicemi (*Anabaena sp.*) spolu se směsí ostatních cyanobakterií dokáže dekontaminovat olovo rozpuštěné v rybníce, což je technologie ekonomicky srovnatelná s fyzikálně-chemickými metodami.

Roste i zájem o řasy, které mají významnou schopnost akumulovat olovo i další toxické kovy. Významný akumulační potenciál mají například *Chlorella vulgaris*, *Chlorella emersonii*, *Scenedesmus obliquus* a *Chroococcus parie*. (Cibulka et al. 1991).

2.5 Analytická chemie olova

Ke stanovení olova ve vzorcích vod můžeme použít řadu metod, jež se liší mezi detekce a náročností na přístrojové vybavení. Nejčastěji se jako metoda aplikuje AAS, nebo voltamperometrie. U AAS se u olova používá hlavně plamenová, nebo elektrotermická atomizace. Pro analytické stanovení obsahu olova v půdě je nutné ho z půdy vyextrahovat. Extrahovat lze za předpokladu, že olovo není pevnou součástí křemičitanové matrice půdy a že vzorek půdy nemusí být úplně rozpuštěn. Vzorek půdy se nesuší, jelikož používaná extrakční činidla se nemísí s vodou a hned po extrakci se vzorek očistí od pevných nečistot obsažených v půdě. Extrakce se provádí protřepáním vzorku s kyselinou octovou, nebo s EDTA (kyselina ethylendiamin tetraoctová). V extraktech lze stanovit koncentraci olova metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS). Někdy je nutné, při použití AAS vzorek zkoncentrovat/zahustit kvůli detekci sledovaného prvku. V takovém případě se provádí extrakce olova směsí APDC+MIBK (pyrrolidinthiokarbarbamát amonný + methylisobutylketon), nebo směsí HAHDG+BuOAc (hexamethylenamonium hexamethyldithiokarbarbamát + butylacetát). Při použití metody AAS, elektrotermickou atomizací plamenem lze olovo extrahovat dithiozonem a chloroformem.

V ČR se při indikační metodě pro olovo používá kyselina dusičná. Ke stanovení skutečného obsahu olova se používá neutronová aktivační analýza (NAA) řazená mezi ostatní metody pro těžké kovy. Vzorek se ozáří tokem neutronů, jež vytvoří ve vzorku radioaktivní izotopy. Obsah jednotlivých prvků se určí rozborem charakteristického záření jednotlivých izotopů. Metoda je velmi přesná a není ovlivněna chemickou formou prvků (Popl et Fänhrich 1992; Popl et Fänhrich 1999; Kaličinská 2006).

Mez detekce při použití plamene acetylen - vzduch není příliš vysoká. V podstatě daleko nižší mez detekce lze dosáhnout při použití elektrotermické atomizace v grafitové kyvetě, kde nám stíní alkalické halogenidy, jelikož vytvářejí vysoké absorpční pozadí. Z voltametrických metod se hodí použít diferenční pulsní polarografii (DPP), či diferenční pulsní anodická rozpouštěcí voltamperometrie (DPASV). Přímá aplikace takových metod lze použít jen na pitnou vodu, v ostatních případech se odstraňuje přítomnost organických látek reakcí s oxidačními činidly, jako s kyselinou chloristou nebo s kyselinou dusičnou. Protože je přídavek kyseliny velký, je při stopové analýze prvku olova také žádoucí značný požadavek na čistotu oxidačního činidla. Pro stanovení olova DPSAV se používá rotující elektroda skelného uhlíku s vrstvičkou rtuti. Těkavé organometalické sloučeniny se stanovují

plynovou chromatografií s plamenovým fotometrickým detektorem (Popl et Fänhrich 1992; Popl et Fänhrich 1999; Kaličinská 2006).

Pro stanovení kontaminace ovzduší je nejkritičtější krokem odběr vzorku. Z hlediska stanovení nečistot je zásadní používat vzorek ve formě zředěného aerosolu a ten představuje mix tuhé, kapalné i plynné fáze. Složení jednotlivých fází se může měnit i během odběru vzorku, a proto je třeba vzít tuto skutečnost v úvahu při volbě analytické metody a při interpretaci výsledků měření. Obsah vzorku je variabilní v čase, takže pro dostatečně reprezentativní vzorek musíme provést sérii měření. Pokud se vzorek během odběru ihned nestanovuje, musí se zkoncentrovat ve standardní odběrové aparatuře.

Zařízení na zachycení analytu se volí dle toho, zda je analyt sorbován na pevných částicích, nebo zda je ve formě plynné fáze. Pro záchyt pevných prachových částic se používají impaktory, které dělí částice do frakcí dle velikosti. Pro záchyt plynných částic ovzduší se používají impingery, či promývačky se skleněnou fritou naplněné vhodným sorpčním roztokem (Popl et Fänhrich 1999; Kaličinská 2006).

V současné době se k detekci používají vysoce přesné metody AAS jako grafitová absorpční atomová spektrometrie (GFAAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Metody jsou popsány a standardizovány dle EN 14902. Ostatní metody mají při vyhodnocování jednorázové použití u vzorku. Evropské direktivy nařizují, že aerosol menší než 10 μm (PM_{10}) musí být monitorován, což je v souladu s normou EN 12341. Voltmetrické metody jsou ekonomicky výhodnější a mohou mít potenciál pro plně automatizované provozy, což je vhodné pro určování PM_{10} u širokého spektra aerosolů, nejen u olova (Jakubec et Bendl 1996; Sastre et al. 2002; Buzica et al. 2006).

Pro stanovení olova ve vzorku lze použít mikrovlňného záření, které je kombinováno s úplným rozkladem vzorku kyselinou fluorovodíkovou, či lučavkou královskou. Metoda používající lučavku královskou je finančně výhodnější a rychlejší. V případě, že je ve vzorku přítomno více než 70 % organického materiálu je možné, jako alternativu, použít kyselinu dusičnou.

Metody s mikrovlňným zářením s účinným extraktantem jsou z hlediska času úsporné a urychlují nám detekci olova (Sastre et al. 2002).

Mezi metody atomové emisní spektrometrie patří spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu (LIBS). Umožňuje analýzu v pevných i kapalných vzorcích bez předchozí úpravy a má multifunkční využití. Při dopadu zaostřeného laserového paprsku dochází na povrchu vzorku k laserové ablaci, při které vzniká mikroplazma emitující elektromagnetické záření. Technika LIBS je unikátní možností detekce olova i dalších těžkých kovů v biologickém materiálu bez předchozích úprav, jelikož z emisních spekter lze posoudit kvalitativní i kvantitativní skladbu vzorku (Kaiser et al. 2007).

2.6 Legislativní předpisy

Česká republika se zapojila do realizace projektu sledujícího dálkový transport látek znečišťujících ovzduší Evropy (EMEP) již v roce 1977. Kvůli polétavému prachu byl vydán hygienický svazek hygienických předpisů 52/1981, kde se tabulkově stanovují nejvyšší přípustné limity pro koncentraci olova ve volném ovzduší. Organizace pro zemědělství a výživu (FAO) a Světová zdravotnická organizace (WHO) se dohodly v roce 1976 na společném programu Codex alimentarius (CCFA), který schvaluje a stanovuje maximální hladiny pro kontaminanty (včetně olova) v krmivech a potravinách. Základním legislativním podkladem v Čechách pro regulaci průniku cizorodých látek do organismu je zákon o zdraví lidu č. 20/1966 a zákon o veterinární péči č. 63/1986. Směrnice na regulaci cizorodých látek v poživatinách je č. 7/1986 a maximální přípustné obsahy cizorodých látek jsou stanoveny v normách ČSN 75 7111, ČSN 46 5735. U všech směrnic a zákonů jsou uvedeny přípustné limity pro olovo jako toxický kov (Cibulka et al. 1991).

Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přecházejícím hranice států (CLRTAP) vstoupila v platnost v roce 1983 a týkala se i olova, jelikož řešila drastické snížení částic PM₁₀ a nyní pokračuje jednání dál o snižování hranice PM. CLRTAP se týká snižování klíčových škodlivin v Evropě a v Severní Americe, ale stále více poskytuje odborné zázemí východní Evropě a Asii. V roce 1998 byla podepsána mezinárodní úmluva o těžkých kovech v Aarhusu. Česká republika v souladu s legislativou EU od 1. 1. 2001 zakazuje používat olovnatý benzin (vyhláška Ministerstva dopravy a spojů č. 244/ 1999 Sb.).

Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 252/2004 Sb. stanovuje nejvyšší mezní hodnotu pro pitnou vodu NMH= 10 µg/l, jejíž překročení je vyloučeno, pokud neurčí orgán veřejného zdraví jinak. Rovněž vládní vyhláška č. 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy určuje NMH= 10 µg/l a pro kojenecké balené vody NMH= 5 µg/l. Požadavky na jakost pitné vody jsou obdobné jako v evropské směrnici 98/83/ES, což řeší hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu ve znění vyhlášek Ministerstva zdravotnictví ČR č. 187/2005 Sb. a 293/2006 Sb. (Kaličinská 2006; Kožíšek 2009).

Mezní hodnoty pro ovzduší jsou dle rozhodnutí Evropské Komise ve směrnici Rady Evropské Unie 1999/30/ES, kde jsou stanoveny hodnoty pro olovo. Evropská komise pozměnila článek V, kvůli zjednodušení metody výpočtu v rozhodnutí 2001/744/ES. Nařízením vlády č. 597/2006 Sb. o sledování a vyhodnocování kvality ovzduší se měří výsledky se stanoveným cílovým imisním limitem za účelem odstranění, zabránění, omezení chemických škodlivých účinků na zdraví lidí a na životního prostředí celkově. Rada Evropské Unie se, s ohledem na návrh Evropské Komise v rozhodnutí 2001/221/ES, připojuje k účasti Společenství v Mezinárodní studijní skupině pro olovo a zinek. Společenství pracuje jako nezávislá autonomní mezinárodní organizace Spojených národů a jeho činnost provádí šest výborů, mezi

nimi je i výbor pro recyklaci. Směrnice Evropské Komise 2005/87/ES stanovuje maximální limity obsahu olova v krmivech v mg/kg. Olovo je tu vyhodnocené jako nežádoucí příměs krmiva, se závěrem, že se nežádoucím způsobem akumuluje hlavně ve vnitřnostech zvířat.

Vládní vyhláška č. 257/2009 Sb. o používání sedimentů v zemědělské půdě stanovuje způsob užívání sedimentů a stanovování rizikových prvků pro Ministerstvo zemědělství a Ministerstvo životního prostředí. Limitní hodnoty pro hodnoty rizikových prvků a rizikových látek v sedimentu určují na 100 mg/kg u olova. Limitní hodnoty u půd, na nichž je sediment použit jsou děleny na dvě kategorie:

- Kategorie běžných půd (písčito-hlinité, hlinité, jílovité, jílovito-hlinité půdy) – maximální limit 60 mg/kg v sušině.
- Kategorie lehkých půd (písky, hlinité písky, štěrkopísky) – maximální limit 55 mg/kg v sušině.

Zákon o obalech č. 477/2001 Sb. řeší koncentraci nebezpečných chemických látek a udává, že osoba uvádějící balený výrobek nebo obalený prostředek na trh je povinna zajistit, aby součet koncentrací olova, kadmia, rtuti a chromu s oxidačním číslem (+VI) nepřekročil v obalu, či v obaleném prostředku 100 µg/g jako limitní hodnotu. Tato limitní hodnota se nestanovuje u obalových prostředků z oloveného křišťálového skla.

Nařízení Evropského Parlamentu a Rady č. 1907/2006 o registraci, povolování, hodnocení a omezování chemických látek (REACH), o zřízení Evropské agentury pro chemické látky (ECHA) má zajistit vysokou úroveň ochrany lidského zdraví, životního prostředí a kontrolu pohybu registrovaných chemických látek. ECHA má provádět registraci veškerých chemických látek, se kterými se obchoduje na trhu EU a z toho nařízení vyplývá povinnost ECHA informovat o všech změnách při obchodování s chemickými látkami.

Olovo a jeho alkyly jsou registrovány pod indexovým číslem 082-002-00-1, další sloučeniny olova mají indexové číslo 082-001-00-6. Registrované jsou zvláště i další sloučeniny olova jako octan olovnatý i zásaditý typ, chroman olovnatý, azid olovnatý, pigmenty olova, methansulfonan olovnatý, octan hydroxid- olovnatý, bis(fosforečnan) triolovnatý a hydrogenarseničnan olovnatý.

Od roku 2005 došlo k dalšímu přezkoumání směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2002/95/ES v důsledku zjištění, že je potřeba udělit výjimky ze zákazu používání olova, jelikož úplná náhrada není dosud technicky a vědecky proveditelná. Pakliže v dohledné době bude možná úplná náhrada, výjimky budou po přezkumu zrušeny. Toto stanovuje Evropská Komise pod rozhodnutím 2010/571/EU. Výjimky se na příklad týkají použití:

- olova ve skle obrazovek,
- olova ve skle zářivek s menším obsahem než 0,2 %,
- olova v pájkách s vysokým bodem tání,

- olova v dielektrických keramických částech,
- olova v čirém optickém skle,
- olova v křišťálovém skle, atd.

Česká republika opožděně přistoupila k omezení používání olověných brokových nábojů v zákonu o myslivosti č. 449/2001 Sb. Přestupek proti zákonu je možno trestat pokutou do 30 000,- Kč s možným zákazem činnosti do dvou let, popřípadě může dojít k odebrání loveckého lístku a k propadnutí věci tedy zbraně (Komenda 2006).

Olovem se zabývá i Katalog odpadů pro Českou republiku. Podle Katalogů odpadů podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 381/2001 Sb. je vedena evidence druhů odpadů, jež mají potenciaální zátěž pro životní prostředí (tab. č. 2) (Vejnar 2008).

Tab. 2: Katalogová čísla pro olověný odpad (Vejnar 2008)

10 04 01	Strusky (z prvního a druhého tavení)
10 04 02	Pěna a stěry (z prvního a druhého tavení)
10 04 03	Arseničnan vápenatý
10 04 04	Prach z čištění spalin
10 04 05	Jiný úlet a prach
10 04 06	Pevný odpad z čištění plynu
10 04 07	Kaly a filtrační koláče z čištění plynu
10 04 09	Odpady z čištění chladicí vody obsahující ropné látky
10 06 01	Olověné akumulátory
10 04 03	Olovo

2.7. Možnosti kontaminace olovem, zdravotní následky a vliv na biosféru

Olovo je, jak již bylo řečeno, všudypřítomný a rozšířený toxický kov v životním prostředí. Kontaminuje půdu, vodu i atmosférickou složku biosféry. V metabolismu rostlin nemá funkční postavení a na fyziologické i biochemické procesy působí negativně. Při kontaminaci olova rostlinami převažuje extracelulární příjem, což je pasivní pohyb založený na iontové výměně a tvorbě komplexotvorných sloučenin s ligandy buněčných stěn. Procesy kontaminace rostlin závisí na vnějších faktorech abiotického prostředí, především na koncentraci iontu v prostředí a jeho formě, na hodnotě pH prostředí, na interakci s dalšími prvky, na teplotě, na koncentraci organických i jiných komplexotvorných látek i na jiných lokálních faktorech.

Platí, že s rostoucí hodnotou pH v půdě obsah olova v pletivech klesá. Zvýšený obsah olova může ovlivňovat obsah ostatních prvků v rostlině jako je obsah molybdenu, boru, železa, zinku a mědi (Bencko et al. 1984; Cibulka et al.).

Hlavní úlohu při retenci kationů v rhizosféře při příjmu olova mají kořenové exudáty.

Foliární systém se podílí na příjmu olova ze 40 – 80 %. Sloučeniny olova působí na rostliny ve formě aerosolu, jež přilne k povrchu rostlin. Ochlupené listy tedy akumulují více olova. Malá část z povrchu rostlin proniká do pletiv, kde jsou vstupní cestou jednak trichomy, dále trhliny v poškozené kutikule nebo otevřené průduchy. Olovo má vysokou afinitu k celulóze, takže dochází k jeho intenzivním vazbám na buněčnou stěnu a tím k omezení rychlosti pohybu. Dálkový transport olova probíhá floémem, ale i zde může dojít k imobilizaci olova v důsledku precipitace fosfáty. Pokud převažuje kořenová kontaminace olovem, pak další translokace do nadzemní části je minimální.

Obsah olova je až 10x vyšší na jeho povrchu, a proto se doporučuje ovoce omýt, čímž můžeme snížit celkový obsah olova na polovinu.

Obsahy olova závisí na vegetačním období, a proto ve starých listech bývají naměřeny vyšší koncentrace olova v zimě, než u mladých listů pastevních trav.

U vyšších hub (*Basidiomycetes*) dochází ke kontaminaci povrchem plodnic. Nejvyšší obsahy olova byly u hub zjištěny u čirůvek a žampionů, přičemž je v plodnicích koncentrace olova rovnoměrně rozložena. Olovo může inhibovat látkovou výměnu mezi mykorhózní houbou a rostlinou, což může vést k omezení příjmu živin u rostliny. Kontaminace olovem se tak stává potenciálně selekčním faktorem, který ovlivňuje metabolické a enzymatické adaptace. Navíc může vést k evoluci rostlinné populace, která bude tolerantnější vůči kontaminaci (Cibulka et al. 1991; Uhlířová et al. 2002).

Ze zelených rostlin, kam se olovo dostává půdou a vzdušnou depozicí, se kontaminace olovem přesouvá do konzumentů první třídy. Trofickým řetězcem se olovo dostává do konzumentů druhé třídy tedy do masožravců, pak přes ně do dalších masožravců, konzumentů třetí třídy. U divoce žijících zvířat byla

zaznamenána kontaminace přes žaludky olověnými broky. Z prostředí žaludku se olovo dále nejvýznamněji akumuluje v ledvinách a kostech živočichů.

Nejvyšší adsorpce a retence olova je v pozdních stádiích gravidity. U těhotných žen prochází placentou až do mateřského mléka. Přítomnost olova v krvi matek má signifikantní vliv na prenatální expozici mateřského plodu. Pozdní období laktace u matek je fází zvýšené absorpce olova a zároveň i obdobím jeho pomalého vylučování z organismu. (Cibulka et al. 1991, Weizsaecker 2003).

U olova množství naměřené v srsti zvířat koreluje s jeho výskytem v játrech a ledvinách, ale je nutné vzít v úvahu vymývací efekt dešťů.

Z hospodářských zvířat jsou ohroženy kontaminacemi olova volně žijící zvířata, tedy nejvíce ovce a skot. Hlavním zdrojem kontaminace olova však není půda, ale vzdušný prašný spad. Pokud zjišťujeme kontaminaci prostředí na základě vzorku olova, musíme brát ohled na to, že olovo v jaterní tkáni není rovnoměrně rozloženo. Při měření kontaminace olovem se zjistilo, že naměřené hodnoty v mléce skotu jsou 10x nižší než v játrech a zároveň starší skot obsahuje více olova než mladší. Zvířata krmená pící zvlhčenou odpadní vodou kontaminovanou olovem jsou kontaminována v takové míře, že mohou při dlouhodobé konzumaci ohrozit veřejné zdraví. Zvířata žijící v okolí průmyslových center jsou v průměru o 36 % více kontaminována olovem. Obzvláště senzitivní na obsah olova jsou ovce, kde je letální dávka stanovena na 30 g. Ze zjištěných poznatků vyplývá, že největší kontaminace byla zjištěna u dospělých zvířecích druhů v porovnání s juvenilními jedinci (Cibulka et al. 1991; Lambertucci et al. in press).

Kosti fungují jako orgán lidského těla zadržující olovo, tudíž jeho mobilizace z kostí může mít kontaminační účinky na organismus exponovaný v děloze, a pak během kojení. Ke kontaminaci mléka dochází při zvýšeném množství příjmu olova v krmivu, anebo při druhotné kontaminaci skladováním a zpracováním.

Velikost obsahu olova v živočišných tkáních je specifický pro lokální biotop a závisí na způsobu získávání potravy. Pro člověka je ze zdravotního hlediska závažné zjištění, že obsah olova v játrech a ledvinách překračuje stanovené hygienické normy a nedoporučuje se tak konzumace vnitřností divoké lovné zvěře.

Chronická kontaminace olovem je v lidské populaci v dnešní době vzácná. Při vstupu do organismu se váže na bílkoviny. Zdravotní riziko však plyne zejména z jeho kumulativního charakteru. Kontaminace je nežádoucím problémem pro těhotné ženy a to se týká zejména situace v městském prostředí. Hlavními vstupy do lidských organismů jsou trávicí a respirační systém. Organické sloučeniny olova se snadno absorbují kůží a rychle se distribuují do lipofilních tkání.

Jedna ze zásadních příčin kontaminace olovem je nebezpečné povolání, kdy kontaminované osoby pracují v hutnictví, při výrobě barevného skla, při demolici lodí, mostů a starých budov, při výrobě barev, při opravě radiátorů, při výrobě baterií a při jiných průmyslových činnostech. Rizikové je v tomto případě požití a vdechnutí

olova a jeho sloučenin. Kontaminace může vzniknout i neprůmyslovou expozicí, například používáním olovnatých glazur, dováženého koření, čajů, jídla a používáním kosmetiky. Zdrojem olova může být i pitná voda z olovených rozvodů.

Při kontaminaci olovem se používá chelatační terapie, kdy chelatační činidla vážou na sebe chemicky olovo a pomáhají jej vylučovat. Chelatační činidla však mohou vykazovat specifické vedlejší účinky, ovšem na podobném chelatačním ozdravném principu působí i sloučeniny dimerkaptopropan sulfonát sodný a dimerkaptojantar sodný, jež by vedlejší účinky mít neměly.

Zatímco organismus dospělého člověka absorbuje 10 – 20 % požitého olova, dětský organismus absorbuje o více než 50 % požitého olova víc. Olovo se váže v krvi na krevní plazmu, přímo na hemoglobin a dochází k vyrovnávání příjmu extracelulárních tekutin. Nakonec je olovo deponováno z více než 90 % celkové zátěže do kostí. Přibližně jeden měsíc polohy rozpadu olova probíhá v krvi a dalších 30 let v kostech. Ze zdravotních následků otravy byly zaznamenány příznaky jako poškození mozkové činnosti, nechutenství, zvracení, bolesti břicha, bolesti končetin i hlavy, modré zabarvení dásní, ataxie, atd. Intoxikace olovem bývá označována jako plumbismus, či saturnizmu (Bencko et al. 1984; Cibulka et al. 1991; Castiglia 1995; Vopršalová et Žáčková 1996).

3. Diskuse

Koloběh olova v životním prostředí je zajišťován přírodním a antropogenním způsobem. Migrace olova v litosféře, hydrosféře i atmosféře se projevuje v globálním měřítku. Všeobecně je olovo a jeho sloučeniny deklarováno jako velmi nebezpečný toxický kov pro celou biosféru. Ačkoli se olovo dostává do atmosférické depozice i v dnešní době antropogenní činností z průmyslových zdrojů, na to navazujících sekundárních zdrojů, tak z dalších případných potencionálních zdrojů v sedimentech vodního ekosystému převažuje olovo z přírodních procesů, což je nový trend v expozici olova. Měřeními, jež vychází z izotopových poměrů, bylo po roce 2000 zjištěno, že čerstvé sedimenty obsahují 60 % a čerstvý nános prachu 40 % neogenního olova. Zatímco koncentrace v jezerech, celkově ve vodě je v kyselém prostředí nejvýše 19 % u antropogenního olova, tak zastoupení v sedimentech je až 91 %, což koresponduje celkově s ukládáním olova v půdním profilu (Outridge et al. 2002). Při dalším zkoumání izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ je vidět, že musí docházet u pobřeží oceánů a moří k mixování antropogenního a neogenního olova, protože poměr izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,172$, ale skutečný měřený poměr izotopů je spočítaný jako hodnota 1.166. Ten samý jev s jinou zjištěnou hodnotou než 1.166 pozorujeme na otevřeném moři, či oceánu dál od břehu, kde převažuje antropogenní olovo (Hinrichs 2002; Rusek 2003; Vejnar 2008).

V souladu s legislativou pro životní prostředí v EU je od roku 2001 zakázáno použití olovnatého benzínu, který obsahoval organické sloučeniny tetraalkyl olova, jež měly daleko větší toxicitu na životní prostředí než anorganické sloučeniny olova. Tato zátěž životního prostředí nezmizela a nadále v ekosystémech nemizí, přičemž ale došlo k výrazným omezením antropogenních depozic olova v EU, dále v Japonsku i v Severní Americe. V dalších státech se výhledově změna u vehikulárního olova nechystá, s výjimkou toho, že Čína začala ve svých prohlášeních razit politiku pro snižování karcinogenních zátěží v životním prostředí. Další pozitivní vyjímku představuje i legislativa subsaharské Afriky. Při zjišťování koncentrace antropogenního olova, se po zjištění procent u izotopických poměrů v půdních horizontech došlo k závěru, že množství olova je konstantní i po letech omezení jeho vstupů z antropogenních zdrojů (Kaličinská 2006; Ndzandgou et al. 2006).

Olovo (a jeho sloučeniny) je významným toxickým kovem, který není esenciální, má výrazný bioakumulační koeficient a toxicky tedy ovlivňuje biochemické cykly (Komárek et al. 2008; Pitter 2009). Vyskytly se však i studie z 80. let o možné esencialitě olova. Esencialitou olova se zabýval tým Institutu fyziologie výživy mnichovské univerzity, který prováděl pokus na krysách. Institut došel k závěru, že pokud absolutně vymizí z potravy olovo, může dojít k poklesu obsahu triglyceridů, fosfolipidů v krvi, ale zároveň může dojít ke zvýšení obsahu cholesterolu. Lze rovněž předpokládat, že by mohlo dojít ke změně hematologických ukazatelů a poklesu obsahu hemoglobinu v krvi. Tento typ pokusu by jistě mohl mít velký význam pro další výzkum metabolismu tuků, s ohledem na fakt, že vyšší obsah cholesterolu je dnes součástí příznaků u mnohých soudobých civilizačních chorob.

Pokud by takováto esencialita byla prokázána, tak by se nejspíše jednalo o ultrastopový biogenní prvek. Pokusy byly prováděny pouze na zvířatech a neexistuje nějaká dostupná literatura, co by jednoznačně potvrzovala takové závěry. Lidské populace se tento výzkum vůbec netýkal. Většina toxikologické literatury uvádí olovo jako závažný jed a esencialitou olovo se vůbec nezabývá (Cibulka et al. 1991; Tichý 2004).

Olovo a jeho sloučeniny považujeme jako nežádoucí pro koloběh přírody a snažíme se ho dekontaminovat ze životního prostředí. Metody asanace jsou chemické, elektrochemické i biologické. Elektrochemické metody jsou účinné, pokud je vodní složka v půdě dostatečně zastoupena. Užití biosorbentu s chemickými úpravami má zjištěnou účinnost nejvyšší. Hyperakumulátory jsou zdlouhavé a neefektivní, takže užití fyto-remediační techniky je účinnější až ve spojení s transgenními rostlinami. Pro odstranění olova i jeho organické formy se jako dosti účinné a perspektivní jeví metody, kdy využíváme bakterie, řasy a sinice. Jsou to metody srovnatelné v účinnosti s fyzikálně-chemickými metodami a taktéž výhodné i po stránce ekonomické (Cibulka et al. 1997; Li et al. 1997; Macek et al. 2007).

Pro eliminaci toxického účinku olova a jeho sloučenin je nutné použití specifických antidotů (např. edetan vápenato-sodný ($\text{CaNa}_2\text{-EDTA}$), dimekaprol a penicilamin). Mechanismus účinku je založený na tvorbě chelátotvorných komplexů, které jsou snadněji vylučovány močí. Předávkování $\text{CaNa}_2\text{-EDTA}$ má vliv hlavně na ledviny, a při nedostatku vápníku i k hypokalcemické tetanii. U penicilaminu se mohou projevit kontraindikace při alergii na penicilin, dále může dojít i k poškození funkce ledvin a plic. Nejčastější vedlejší účinek u dimekaprolu je zvýšení systolického a diastolického krevního tlaku spolu s tachykardií. Účinné antidotum pro organismus je kombinace dimekaprolu a $\text{CaNa}_2\text{-EDTA}$. Tento účinek ovšem platí jen pro anorganické sloučeniny olova, u organických sloučenin olovo nevytváří ionty, a tudíž se nemůže vázat za vzniku chelátotvorné látky. (Vopršalová et Žáčková 1996)

Při výzkumu stopových prvků v rostlinách a v lidském organismu se zjistilo, že jejich nedostatek podporuje nežádoucí adsorpci olova. Při použití hlavně selenu, a pak i zinku se snižuje vstřebávání olova do odrůd rostlin, jež používáme jako zemědělskou komoditu. Zvýšením příjmu zinku a manganu u gravidní matky dochází ke snížení přenosu olova krví do plodu. Z tohoto vyplývá, že pokud existuje riziko spojené s toxicitou olova, je žádoucí podávat v těhotenství potravinové doplňky. V obou případech se využívá antagonistického a synergického působení jednotlivých kovových prvků navzájem, přičemž výsledným efektem je určitá redukce vstřebávání olova (He et al. 2003; Lin et al. 2010). Otrava olovem v těhotenství má tedy zásadní vliv na plod a následně na choroby dítěte. Olovo může působit na děti degenerativně, může mít vliv na mozkovou činnost a tak se začíná přisuzovat k negativním účinkům olova, jeho vliv na hyperaktivitu dětí. Prevence před otravou je zlepšení stravovacích návyků a eliminace kouření, jelikož cigarety také obsahují stopové množství olova (Weizsaecker 2003; Pražák 2003).

Rozsáhlá kampaň vůči olovu omezuje jeho využívání ve všech průmyslových a hospodářských odvětvích jako u pájek, střeliva, olověných závaží. Existují legislativní výjimky, kdy se využívá teploty tání olova, kdy je důležitá jeho schopnost vytvářet slitiny pro pájení, sváření a dále se využívá jeho schopnost stínit radiaci, či být odolným agresivním kyselinám. Bezolovnaté pájky jsou energeticky, surovinově dražší a mají menší životnost. Nové materiály, nové slitiny a nově zkoumané technologické postupy protlačené legislativou mohou ovlivnit životní prostředí a následně eliminovat zdravotní rizika nejen pro lidskou populaci (Szendiuch 2008).

4. Závěr

Předložená bakalářská práce se věnuje výskytu a chování olova v životním prostředí a cílem práce bylo posoudit výskyt a vliv na všechny komponenty biosféry. Olovo je deklarováno jako výrazně toxický prvek pro celou biosféru, třebaže existují marginální studie o jeho ultrastopovém nezastupitelném přínosu pro živý organizmus. Účinky plumbizmu, či saturnizmu byly popsány již ve starověku, ale společensky byly tyto studie značně podceňovány a širší veřejnost se ani nesnažila chápat význam vědeckého bádání. Zásadní nárůst využívání olova přišel po dlouhých staletích až s rozvojem průmyslu v 19. století, kdy se zjistilo, že olovo dokáže odolat agresivním zásadám i kyselinám. Rozvoj automobilizmu ve 20. století přispěl ke zvýšení užívání olova a to ve formě organických sloučenin, kterých sice připravíme 10x více než známe jeho minerálů, ale prakticky nejsou použitelné jen v takové míře jako anorganické sloučeniny. V 70. letech připadalo na olověná aditiva v benzínu 99,7 % veškeré produkce sloučenin olova. Organické sloučeniny se chovají jinak než anorganické, jsou mobilnější a výrazně toxičtější. Od roku 2001 došlo v důsledku zákazů k výraznému omezení používání olovnatého benzínu a tento trend v celém světě pokračuje. Došlo k výraznému omezení používání průmyslového olova až na stanovené výjimky, které budou po úspěšných substitucích legislativně zrušeny, což se týká nejen EU. Tato afinita k organickým kaustobiolitům je zásadní pro antropogenní depozici olova, jež se uvolňuje z fosilních paliv a je po antropogenních omezeních při používání olova, největší antropogenní depozicí pro biogeochemický koloběh v přírodě.

Do vodního ekosystému se olovo dostává rozpuštěné z povrchových vod, a pak dále podle míry koncentrace a následně dle povahy sloučenin vznikajícími v návaznosti na pH, koluje ve vodním koloběhu. Většinou se ve vodě ukládá do sedimentů a bioakumuluje se do organických sloučenin.

Detekce olova se prováděla hlavně z půdních vzorků, jež se extrahují, a pak se využívá okruh metod patřících k atomové absorpční spektrometrii a voltametii, kdy záleží na ekonomických možnostech při analýze vzorků. Dnes už je možnost používat metodu, využívající přesného paprsku laseru a vzorek (pevný i kapalný) není nutné pro potřeby analýzy nijak upravovat. Taková metoda urychluje časový harmonogram testů a je multifunkčně použitelná.

Při použití chemických sloučenin k asanaci jako je EDTA panuje obava z nekontrolovatelných chemických reakcí a z kontaminace půdy, proto se aplikují různé úpravy, aby se chemikálie řízeně uvolňovaly a nezatěžovaly ekosystémy. Vybraná flora a fauna slouží jako bioindikátory životního prostředí, kdy lze následně stanovit vývoj kontaminace olova v nějakém určitém chronologickém sledu, což pomáhá vyhodnotit zdravotní účinky na lokální lidské populace.

Nejvýraznější vliv olova na veřejné zdraví je v okolí místa těžby olova, v okolí průmyslových komplexů na výrobu, zpracování olova a jeho sloučenin a v okolí energetických spaloven fosilních paliv. Akutní otravy olova jsou vzácné a mohou se

vyskytnout i při neprůmyslových činnostech, jako je užívání zakoupených produktů dovážených především z asijských států (např. potravin, nádobí, barviv a kosmetiky). Hlavním předmětem výzkumu je přenos olova z těhotné matky placentou na plod a následný dopad na vývoj dětí.

Jeden z největších triumfů politiky veřejného zdraví je asanace olova, a proto je příkladem i pro ostatní odstraňování polutantů ze životního prostředí. Největšího mezinárodního pokroku v zájmu chemické bezpečnosti dosáhla EU schválením nařízení REACH ES 1907/2006, kde je vypracován systém registrace, hodnocení, povolování a omezování chemických látek. Nový systém schválené kontroly má zajistit, aby se nejpozději do roku 2020 používaly chemické látky se známými vlastnostmi a způsobem, který nepoškozuje zdraví a životní prostředí. Evropský úřad pro bezpečnost potravin EFSA v roce 2010 hodnotí současnou expozici olova jako nízkou. Když zkoumal tolerovaný týdenní příjem v potravě (PTWI), došel k závěru, že současná PTWI již neodpovídá jako limitní hodnota pro měření a zároveň neurčuje jinou prahovou hodnotu, jelikož si nejsme jisti, pod kterou hodnotou nenastanou nežádoucí účinky olova a jeho sloučenin.

5. Seznam použité literatury

Bencko V., Cikrt M., Lener J., 1984: Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka. Avicenum, Praha, 264 s.

Borovec Z., Skoček V., 1994: The Barrier Effect of the Overlaying Clays (North Bohemian Brown Coal Basin) Sorption and Desorption of Pb and Cd. Acta Universitatis Carolinae Environmentalica 8: 55-80.

Buzica D., Gerboles M., Borowiak A., Trincerini P., Passarella R., Pedroni V., 2006: Comparison of voltammetry and inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of heavy metals in PM₁₀ airborne particulate matter. Atmospheric Environment 40: 4703-4710.

Castiglia P. T., 1995: Lead Poisoning. Growth & Development. Journal of Pediatric Health Care 9: 134-135.

Cibulka J. et al., 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia, Praha, 427 s.

Český hydrometeorologický ústav, 2007: Znečištění ovzduší na území české republiky v roce 2006. Praha, 236 s.

Český hydrometeorologický ústav, 2008: Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2007. Praha, 242 s.

Český hydrometeorologický ústav, 2009: Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2008. Praha, 248 s.

Drastík F., Beneš A., Průcha J., Esterka B., Novák L., 1980: Atlas kovů ve strojírenství, elektrotechnice a v chemickém průmyslu. Státní nakladatelství technické literatury. Praha, 545 s.

Drašnar J., 2005: Nejznámější nerosty olova. Mineral.cz, online: <http://www.mineral.cz/rservice.php?akce=tisk&cisloclanku=2005032401>, cit.: 28.11.2010.

Drbal K., Bastl J., Helcová Z., Peterka J., Švehla J., 1995: Dlouhodobý průběh obsahu těžkých kovů ve vodě horní Lužnice. Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí. Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický Vodňany: 191-197.

Ďuriš M., 2005: Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy. Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha, 35 s.

Ekomonitor, 2009: Separace olova. Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, online: <http://www.ekomonitor.cz/publikace/clanky/separace-olova>, cit. 4.11.2010.

Greenwood N. N., Earnshaw A., 1984: Chemistry of Elements, 2. Pergamon Press plc., Oxford, 793 s.

Grousset F. E., Quétel C. R., Thomas B., Donard O. F. X., Lambert C. E., Guillard F., Monaco A., 1995: Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 48: 291-310.

He P. P., Lv X. Z., Wang G. Y., 2004: Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables. *Environment International* 30: 167-172.

Hinrichs J., Dellwig O., Brumsack H.-J., 2002: Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. *Applied Geochemistry* 17: 621-632.

Hranoš P., 1994: Anorganická technologie. Ing. Hranoš Přemysl, Ostrava-Poruba, 212 s.

Chiarada M., Cupelin F., 2000: Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): comparison of anthropogenic versus natural processes. *Atmospheric Environment* 34: 959-971.

Jakubec K., Bendl J., 1996: ICP-MS a možnosti jejího využití v analýze vzorků ze životního prostředí. *Polutanty v ekosystému I. BIJO TC Praha*: 65-82.

Jursík F., 2001: Anorganická chemie nekovů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 228 s.

Jursík F., 2002: Anorganická chemie kovů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 152 s.

Kaiser J., Malina R., Galiová M., Novotný K., Diopan V., Vojtěch A., Kizek R., 2007: Laserová spektrometrie v analýze těžkých kovů. *LCAŘ 123*: 332 s.

Kaličinská J., 2006: Monitorování životního prostředí. Nakladatelství Pavel Klouda. Ostrava, 88 s.

Karim M. A., Khan L. I., 2001: Removal of heavy metals from sandy soil using CEHIXM process. *Journal of Hazardous Materials B81*: 83-102.

Kizek R., Vojtěch A., 2007: Úvodem- Nové trendy ve fytoředičních technologiích. *LCAŘ 123*: 311 s.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J., 1989: Obecná a anorganická chemie. Státní nakladatelství technické literatury. Praha, 592 s.

Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihajlevič M., 2008: Lead isotopes in environmental science: A review. *Environment International* 34: 562-577.

Komenda J., 2006: Myslivecký zákon a zákaz používání olověných nábojů s olověnými broky. Ruce vzhůru, Brno, online: <http://www.rucevzhuru.cz/index.php/zbrojni-pravo/52-myslivecky-zakon-a-zakaz-poiuti-brokovych-naboju-s-olovnymi-broky-.html>, cit.: 19.10.2010.

Kožíšek F., 2009: Informace pro veřejnost: má Česká republika výjimku z obsahu olova v pitné vodě? Státní zdravotní ústav, Praha, online: http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/olovo_vyjimka.pdf, cit.: 20. 10. 2010.

Křištofová D., 2003: Recyklace neželezných kovů. VŠB - Technická univerzita Ostrava, Ostrava, 60 s.

Kylander M. E., Klaminder J., Bindler R., Weiss D. J., 2010: Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 290: 44-53.

Lambertucci, S.A., Donázar, J.A., Huertas, A. D., Jiménez, B., Sáez, M., Sanchez-Zapata, J.A., Hiraldo, F. (in press): Widening the problem of lead poisoning to a South-American top scavenger: Lead concentrations in feathers of wild Andean condors. *Biological Conservation* XXX: xxx-xxx. (doi:10.1016/j.biocon.2011.01.015).

Leontovyč I., 1989: Obsah těžkých kovů v průmyslových hnojivech. Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství, Praha, 56 s.

Li Z., Yu J.-W., Neretnieks I., 1997: Removal of Pb (II), Cr (II) and Cr (III) from sand by electromigration. *Journal of Hazardous Materials* 55: 295-304.

Lin Ch.-M., Doyle P., Wang D., Hwang Y. H., Chen P.- Ch., 2010: The role of essential metals in the placental transfer of lead from mother to child. *Reproductive Toxicology* 29: 443-446.

Macek T., Rezek J., Vrchotová B., Beranová K., Uhlík O., Najmanová J., Nováková M., Chrastilová Z., Kotrba P., Demnerová K., Macková M., 2007: LCaŘ 123: 312-314.

Mach M., 2005: Olověná vyvažovací tělíska pro auta končí, Praha, online: <http://www.ekolist.cz/cz/kultura/zpravy-kultura/olovena-vy vazovaci-teliska-pro-osobni-auta-konci>, cit.: 15. 10. 2010.

- Marhold J., 1986: Přehled průmyslové toxikologie, organické látky, svazek 2, Avicenum. Praha: 763-1700.
- Marshall C. P., Fairbridge R. W., 1999: Encyclopedia of Geochemistry. Cluwer academic publishers. Boston, London, 798 s.
- Matějka M., 1986: Historie a perspektivy n.p. Kovohutě Příbram. Perspektivy ve výrobě olova. Dům techniky ČSVTS České Budějovice. Příbram: 5-15.
- Mayer A., 1972: Rozvoj výroby olova a zinku. Ústav vědeckých technických a ekonomických informací, Praha, 69 s.
- Mendoza J. A., Dahlin T., Barmen G., 2006: Hydrogeological and hydrochemical features of an area polluted by heavy metals in central Nicaragua. Hydrogeology Journal 14: 777-784.
- Moseholm L., Larsen E. H., Andersen B., Nielsen M. M., 1992: Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. I: Impakt zones near a source of lead emission. The Science of the Total Environment 126: 243-262.
- Navrátil T., Vach M., Skřivan P., Mihajlevič M., Dobešová I., 2004: Deposition and fate of lead in a forested catchment, Lesní potok, central Czech republic. Water, Air, and Soil Pollution: Focus 4: 619-630.
- Navrátil T., Rohovec J., 2006: Olovo-těžká minulost jednoho z těžkých kovů. Vesmír 85: 518-521.
- Ndzandgou S. A., Richer-LaFlèche M., Houle D., 2006: Anthropogenic Pb accumulation in forest soil from Lake Clair watershed: Duchesnay experimental forest (Québec, Canada). Applied Geochemistry 21: 2135-2147.
- Neiser J., Holý M., Vidlář, 1993: Geochemie. Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity, Ostrava, 127 s.
- Němec M., Provazník J., 2008: Slévárenské slitiny neželezných kovů. České vysoké učení technické v Praze, Praha, 137 s.
- Outridge P. M., Hermanson M. H., Lockhart W. L., 2002: Regional variations atmospheric depositions and sources of anthropogenic lead in lake sediments across the Canadian Arctic. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 66, No. 20: 3521-3531.
- Paleček J., Linhart I., Horák J., 1999: Toxikologie a bezpečnost práce v chemii. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 189 s.

- Pavlíková D., Pavlík M., Matějů L., Balík J., 2006: Ekotoxikologie. Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie a potravinových zdrojů, Katedra agrochemie a výživy rostlin, Praha, 152 s.
- Pfeffer M. A., Langmann B., Graf H.-F., 2006: Atmospheric transport and deposition in Indonesian volcanic. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 2525-2537.
- Pitter P., 2009: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha, 579 s.
- Popl M., Fähnrich J., 1992: Analytická chemie životního prostředí. VŠCHT Praha, Praha, 238 s.
- Popl M., Fähnrich J., 1999: Analytická chemie životního prostředí. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 218 s.
- Pražák V., 2003: Motorová paliva-historie a současnost. Česká rafinérská, Litvínov, online:
http://www.ceskarafinerska.cz/data/publications/motorova_paliva_historie_historie_soucasnost.pdf, cit.: 23. 11. 2010.
- Reddy H. K., Harinath Y., Seshaiyah K., Reddy A. V. R., 2010: Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. *Chemical Engineering Journal* 162: 626-634.
- Reif J., Jílek V., Polesná L., Ševců J., 1992: Možnosti recyklace olovnatých odprašků odpadajících při výrobě křišťálového skla a jejich vliv na životní prostředí. *Geologický průzkum* 3: 73-77.
- Rusek V., 2001: Základy toxikologie a úvod do problematiky hygieny a bezpečnosti práce v chemické laboratoři. Univerzita Pardubice, Ústav ochrany životního prostředí, Pardubice, 125 s.
- Saifullah, Meers E., Qadir M., de Caritat P., Tack F. M. G., Du Laing G., Zia M. H., 2009: EDTA-assisted Pb phytoextraction. *Chemosphere* 74: 1279-1291.
- Sastre J., Sahuquillo A., Vidal M., Rauret G., 2002: Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta* 462: 59-72.
- Skřivan P., Vach M., 1994: Úvod do chemie prostředí. Institut aplikované ekologie VŠZ Kostelec nad Černými lesy, Geologický ústav AV ČR, Praha, 134 s.
- Strnad V., 1989: Chemické formy olova, kadmia, mědi a zinku v povrchových vodách jižních Čech. *Vodní hospodářství* 5: 125-128.

Sucharová J., Suchar, 1998: Biomonitoring of the atmospheric deposition of metals and sulphur compounds using moss analysis in the Czech republic. Results of the international biomonitoring programme 1995. Research institute of ornamental gardening Průhonice, Laboratory of trace elements, Průhonice, 183 s.

Swaine D. J., 1990: Trace Elements in Coal. Butterworths, London, 278 s.

Szendiuch I., 2008: Moderní elektronika, bezolovnaté pájení a směrnice EU. Vysoké Učení Technické v Brně, Brno, online: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/novinky/modelektronika.pdf>, cit. 20.11.2010.

Šnajdr D., 2006: Blíží se zákaz použití olověných vodovodních přípojek. Moderní obec.ihned.cz, online: [http://www.modernibec.ihned.cz/index.php?p=C00000d&&article\[id\]=19904210](http://www.modernibec.ihned.cz/index.php?p=C00000d&&article[id]=19904210), cit. 15. 10. 2010.

Tichý M., 2004: Toxikologie pro chemiky. Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa. Univerzita Karlova v Praze, Praha, 119 s.

Tölgyessy J., Piatrik M., Tölgyessy P., 1989: Ochrana prostredia v priemysle. ALFA, Bratislava, 376 s.

Trojan M., Kalenda P., Šolc Z., 1992: Technologie anorganických pigmentů. Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, Pardubice, 221 s.

Uhlířová H., Fadrhonosová V., Bíba M., Lochman V., 2002: Depozice a pohyb vybraných látek v lesních ekosystémech s vazbou na potravní řetězec. Chemické listy 96: 598-606.

Vach M., 2010: Ochrana ovzduší. KVHEM FŽP ČZU v Praze, Praha, 68 s.

Vácha R., Podlešáková E., Němeček J., Poláček O., 2002: Immobilisation of As, Cd, P and Zn in agricultural soils by the use of organic and inorganic additives. Rostlinná výroba 48: 335-342.

Vejnar P., 2008: Výzkum pro hospodaření s odpady v rámci ochrany životního prostředí a udržitelného rozvoje (prevence a minimalizace vzniku odpadů a jejich hodnocení), Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, veřejná výzkumná instituce, Praha, 102 s.

Vojtěšek M., Mikuška P., Večeřa Z., 2009: Výskyt a zdroje stanovení kovů v ovzduší. Chemické listy 103: 136-144.

Vopršalová M., Žáčková P., 1996: Základy toxikologie pro farmaceuty. Karolinum, Praha,

Weigner J., Bárta R., Koritta J., 1960: Průmysl anorganicko chemický, silikátový a metalurgie. SNTL, Praha, 336 s.

Weizsaecker K., 2003: Lead toxicity during pregnancy. Prim Care Update Ob/Gyns 10: 304-309.